Untersuchung von Vinyl-Heterocyclen und N-Vinyl-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Brigitte Mielke, geb. Dymaczewski

aus Diestelbruch, Krs. Detmold

Marburg/Lahn 1972

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

Untersuchung von Vinyl-Heterocyclen und N-Vinyl-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Brigitte Mielke, geb. Dymaczewski

aus Diestelbruch, Krs. Detmold

Marburg/Lahn 1972

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

Gedruckt mit Unterstützung des Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am:	31.1.72
Tag der mündlichen Prüfung:	9.2.72
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Ringsdorf
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. G. Aurich

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1969 bis September 1971 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Herrn Ringsdorf danke ich sehr herzlich für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. F.H. Müller, der es mir ermöglichte, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Firmen Badische Anilin und Soda Fabrik AG, Ludwigshafen, Farbwerke Hoechst AG, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und der Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534913_0019

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	E i n l e i t u n g	1
2.	A l l g e m e i n e r T e i l	3
2.1.	Synthese von Vinyl-Heterocyclen	3
2.1.1.	Darstellung von 2-Vinyl-furan, 2-Vinyl-thiophen und 2-Vinyl-pyrrol	3
2.1.2.	Darstellung von 5-Vinyl-tetrazolen	4
2.2.	Synthese von N-Vinyl-Verbindungen	9
2.2.1.	Darstellung von N-Vinyl-amiden, N-Vinyl-methylurethan und N-Vinyl-N',N'-dimethyl-harnstoff	9
2.2.2.	Darstellung von bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen	11
2.3.	Spektroskopische Untersuchung der Monomeren	14
2.3.1.	IR- und UV-Spektren der Vinyl-Heterocyclen	15
2.3.2.	NMR-Spektren der Vinyl-Heterocyclen	18
2.3.3.	IR-Spektren der N-Vinyl-Verbindungen	24
2.3.4.	NMR-Spektren der N-Vinyl-Verbindungen	27
2.4.	Polymerisationsverhalten der Monomeren	31
2.4.1.	Homopolymerisation der Vinyl-Heterocyclen	31
2.4.2.	Copolymerisation von Vinyl-Heterocyclen	40

Seite

2.4.3. Homopolymerisation von N-Vinyl-Verbindungen 46

2.4.4. Copolymerisation von N-Vinyl-Verbindungen 52

2.4.5. Polymerisations-Verhalten von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid 57

2.5. Massenspektroskopische Untersuchung der Monomeren und Polymeren 61

2.5.1. Zerfall der monomeren Vinyl-Heterocyclen im Massenspektrometer 61

2.5.2. Abbaureaktionen der polymeren Vinyl-Heterocyclen 69

2.5.3. Zerfall der monomeren N-Vinyl-Verbindungen im Massenspektrometer 74

2.5.4. Abbaureaktionen der polymeren N-Vinyl-Verbindungen 81

3. Experimenteller Teil 87

3.1. Synthese der Monomeren 87

3.1.1. Darstellung von 2-Vinyl-furan, 2-Vinyl-thiophen und 2-Vinyl-pyrrol 87

3.1.2. Darstellung von 5-Vinyl-tetrazolen 88

3.1.3. Darstellung von N-Vinyl-amiden, N-Vinyl-methyl-urethan und N-Vinyl-N',N'-dimethyl-harnstoff 91

3.1.4. Darstellung von bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen 92

Seite

3.1.5. Methanolyse der bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen 95

3.2. Spektroskopische Untersuchung der Monomeren 96

3.2.1. IR-Spektren 96

3.2.2. UV-Spektren 97

3.2.3. NMR-Spektren 98

3.2.4. Massenspektren 103

3.3. Polymerisation der Monomeren 103

3.3.1. Radikalische Polymerisation von Vinyl-Heterocyclen 103

3.3.2. Viskosimetrische Messungen an 5-Vinyl-tetrazolen 105

3.3.3. Ermittlung der Polymerisations-Geschwindigkeit (v_p) von Vinyl-Heterocyclen 106

3.3.4. Bestimmung der Abhängigkeit von v_p von der Initiator-Konzentration bei 2-Vinyl-pyrrol 109

3.3.5. Copolymerisation der Vinyl-Heterocyclen 110

3.3.6. Ermittlung der Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit (v_p) von N-Vinyl-Verbindungen 115

3.3.7. Bestimmung der Abhängigkeit von v_p von der Initiator-Konzentration bei N-Vinyl-N-methyl-acetamid 119

3.3.8. Copolymerisation der N-Vinyl-Verbindungen 120

Seite

3.3.9. Homopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid 126

3.3.10. Copolymerisation von Styrol mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid 127

4. Zusammenfassung 129

5. Literaturverzeichnis 132

6. Lebenslauf 136

1. Einleitung

Die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen ist stark von weiteren Gruppierungen im betrachteten Molekül abhängig. Empirisch fand man Beziehungen zwischen der Struktur einer Verbindung und ihrer Reaktivität [1-6].

Auf dem Gebiet der radikalischen Polymerisation wurde erstmals von C.C.Price, T.Alfrey und F.R.Mayo [7-10] die Substituentenabhängigkeit der Reaktivität ungesättigter Systeme gegenüber Radikalen untersucht. Sie beschrieben das Copolymerisationsverhalten zahlreicher Vinylmonomerer. Die von ihnen eingeführten Q- und e-Werte, die aus kinetischen Daten berechnet werden, gelten als strukturabhängige Parameter, da sie Aussagen über die Polarität der C=C-Doppelbindung und die Stabilität des aus dem Monomeren gebildeten Radikals zulassen.

Durch die Verbesserung spektroskopischer Methoden ist es möglich, unabhängig von kinetischen Daten Strukturparameter zu ermitteln. Dementsprechend stieg in den letzten Jahren die Zahl der Arbeiten, die sich mit Korrelationsfragen beschäftigen, stark an. Dabei wurde auch dem Homopolymerisationsverhalten in Abhängigkeit von der Struktur besondere Beachtung geschenkt. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden von M.Imoto und Mitarbeitern [11-13] durchgeführt, die sowohl kinetische als auch spektroskopische Daten p-substituierter Styrole und einer Anzahl weiterer Vinylmonomerer ermittelten. Dabei fanden sie eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Q-Werte von Monomeren von den λ_{max}-Werten der entsprechenden Verbindungen. Außerdem ermittelten sie, daß sich die Reaktivitäten ($1/r_1$) von Monomeren mit den Hammet'schen und Taft'schen Substituentenkonstanten σ bzw. σ^* korrelieren lassen. Diese Beobachtung wurde von mehreren Arbeitsgruppen bei der Untersuchung anderer Monomerklassen bestätigt [14-18].

H.Yuki [19] konnte NMR-spektroskopisch erfaßbare Substituenteneinflüsse auf die Vinylgruppe von Vinyl-äthern mit reaktionskinetischen Daten korrelieren.

Eine strukturabhängige Änderung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und der NMR-Daten der Vinylgruppe fanden K.Gollmer und R.Kroker [17,18] bei homologen Reihen von O- und S-Vinyl-Verbindungen.

M.M.Koton und I.V.Andreeva [20-22] untersuchten Vinyl-Heterocyclen und fanden eine Abhängigkeit der Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit vom Heteroatom und von der Zahl der kondensierten Ringe.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten spektroskopische und polymerisationskinetische Messungen an Vinyl-5-Ring-heterocyclen und an N-Vinyl-Verbindungen durchgeführt werden mit dem Versuch, Korrelationen zwischen Struktur- und Reaktionsdaten zu finden.

Zusammenfassend ergaben sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgaben:

1. Synthese von Vinyl-Heterocyclen und N-Vinyl-Verbindungen.

2. IR-, UV-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchung dieser Substanzen.

3. Untersuchung des Polymerisations- und Copolymerisationsverhaltens der Monomeren.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Synthese von Vinyl-Heterocyclen

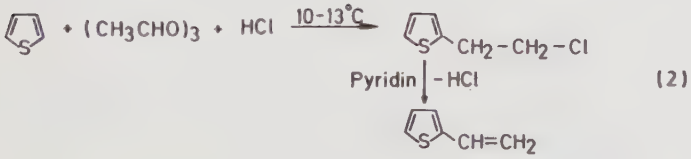
2.1.1. Darstellung von 2-Vinyl-furan, 2-Vinyl-thiophen und 2-Vinyl-pyrrol

2-Vinyl-furan (I) wurde bereits auf mehreren Wegen synthetisiert [23-26]. In dieser Arbeit wurde die Verbindung nach der Vorschrift von I.V.Andreeva und M.M.Koton [25] durch Decarboxylierung von 2-Furyl-acrylsäure dargestellt (1).

(1)

I

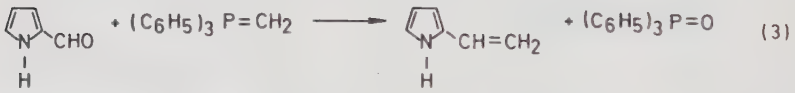
Für 2-Vinyl-thiophen (II) sind ebenfalls zahlreiche Synthesen bekannt [27-32]. Hier wurde nach W.Emerson und T.M.Patrick [30] gearbeitet, welche durch Chloräthylierung vom Thiophen zum 2-(ß-Chloräthyl)-thiophen gelangten und daraus durch HCl-Abspaltung 2-Vinyl-thiophen (II) erhielten (2).



(2)

II

2-Vinyl-pyrrol (III) wurde bisher nach zwei Methoden dargestellt [33,34]. Nach A.Jones und J.A.Lindner [34] ließ sich das Monomere aus Pyrrolaldehyd-(2) durch Wittig-Reaktion synthetisieren (3).



(3)

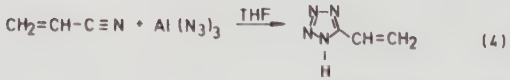
III

Siedepunkte und Brechungsindices der drei dargestellten Monomeren stimmen mit den Literaturwerten überein.

2.1.2. Darstellung von 5-Vinyl-tetrazolen

5-Vinyl-tetrazol (IV) wurde nach C.Arnold und N.Thatcher [35] auf zwei Wegen synthetisiert:

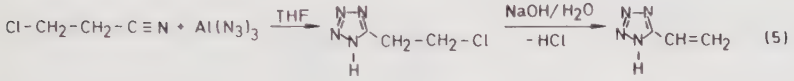
a) Aus Acrylnitril und Aluminiumazid in Tetrahydrofuran (4)



(4)

IV

b) Durch HCl-Abspaltung aus 5-(ß-Chloräthyl)-tetrazol, welches aus ß-Chlor-propionitril und Aluminiumazid zugänglich ist (5)



(5)

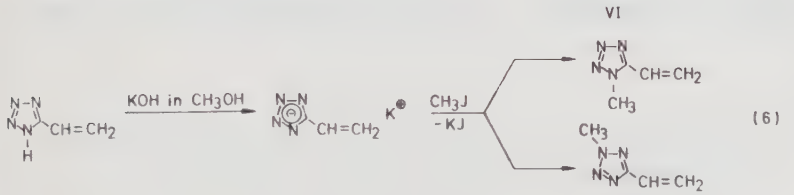
IV

Die Synthese nach a) führte in mehreren Ansätzen nur zu polymeren Produkten, wohingegen nach Methode b) das Monomere erhalten wurde.

Bei der Alkylierung von in 5-Stellung substituierten Tetrazolen entstehen Gemische der beiden möglichen Stellungsisomeren [36,37].

5-Vinyl-tetrazol (IV) wurde mit Kalium-t-butylat in Methanol behandelt. Das dabei gebildete 5-Vinyl-tetrazol-kalium (V) wurde isoliert. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und daher schwer handhabbar.

Die Darstellung von methylsubstituierten Tetrazolen erfolgte durch Zugabe von Methyljodid zu einer methanolischen Lösung von 5-Vinyl-tetrazol-kalium (V). Das Isomerengemisch ließ sich destillativ trennen.



(6)

IV V VII

Ausbeuten und Eigenschaften der dargestellten 5-Vinyl-tetrazole sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab.1: Ausbeuten und Eigenschaften von 5-Vinyl-tetrazolen

Nr.	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	n_D^{20}
IV	5-Vinyl-tetrazol [35]	55	126-127		
V	5-Vinyl-tetrazol-kalium	89	250 Z		
VI	1-Methyl-5-vinyl-tetrazol	39		84/0,1mm	1,5050
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	29		50/4mm	1,4849

Die Identifizierung der isomeren Methyl-vinyl-tetrazole (VI und VII) erfolgte auf Grund der NMR- und der Massenspektren. Das Stickstoffatom in 1-Stellung ist von einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom flankiert; das in 2-Stellung ist von zwei Stickstoffatomen benachbart. In letzterem Falle befindet sich die Methylgruppe in einer elektronenziehenderen Umgebung. Dementsprechend sollte das Methylsignal der 2-methylsubstituierten Verbindung bei niedrigerem Feld erscheinen als das des 1-Methyl-5-vinyl-tetrazols.

Gefunden wurde bei der niedrig siedenden Verbindung ein Methylsignal bei δ =4,40 ppm (2-Methyl-5-vinyl-tetrazol, VII), bei der höher siedenden bei δ =4,19 ppm (1-Methyl-5-vinyl-tetrazol, VI).

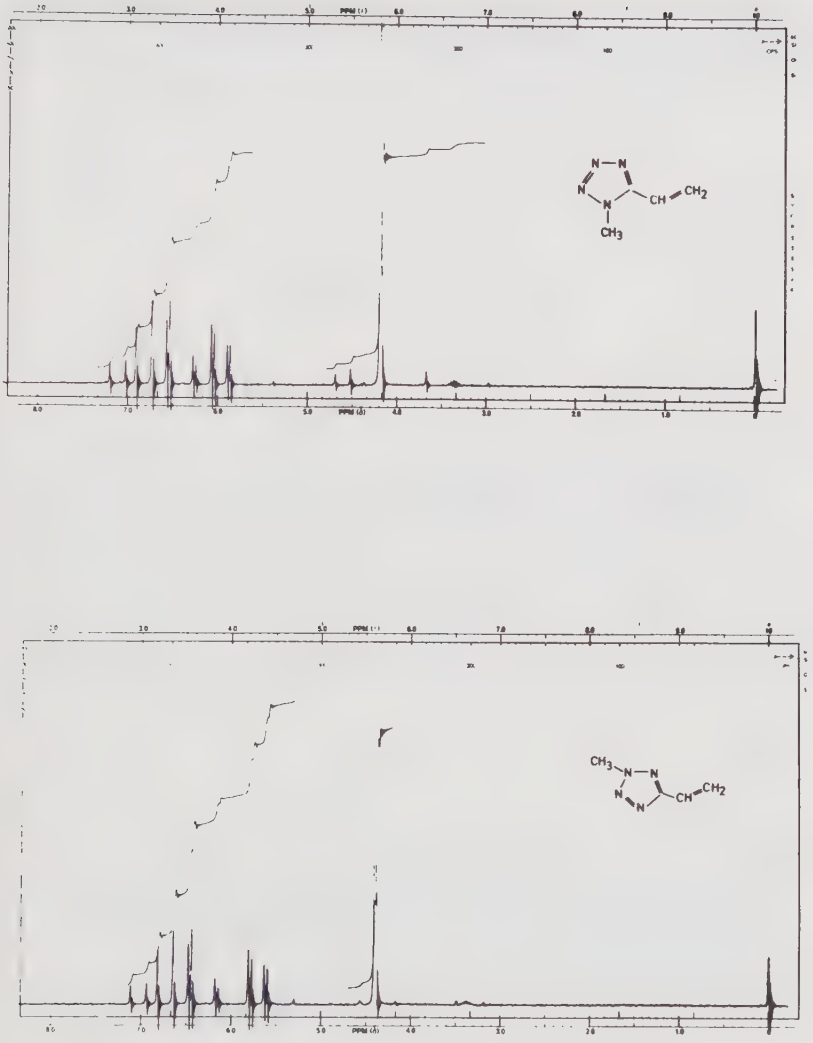


Abb. 1: NMR-Spektren von 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol und 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol in Methanol-d_4

Die auf Grund der NMR-Spektren erfolgte Zuordnung der Isomeren findet ihre Bestätigung in den Massenspektren, welche im folgenden abgebildet sind.

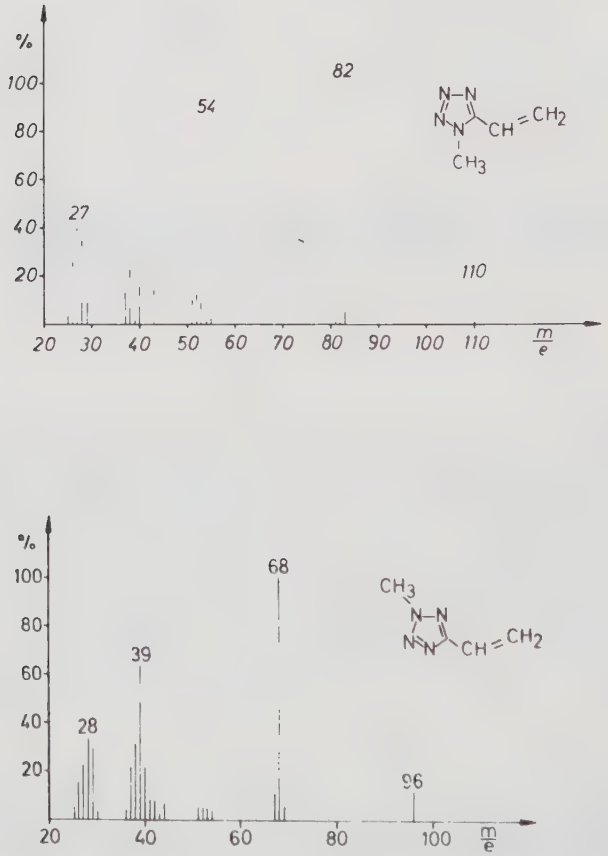
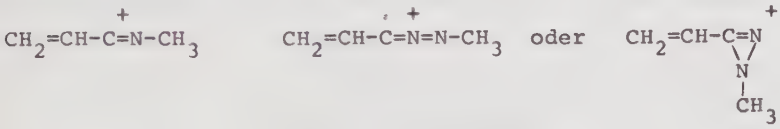


Abb.2: Massenspektren von 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol und 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol

Die Massenspektren der beiden Isomeren sind klar unterscheidbar, wobei hier nur auf die charakteristischen Bruchstücke mit den Massenzahlen 68 und 82 hingewiesen werden soll. Eine eingehendere Diskussion der Zerfallsschemata findet sich in Abschn.2.5.1..



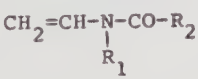
MZ 68 MZ 82

Das Bruckstück mit der Massenzahl 68 läßt sich eindeutig dem 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VI) zuordnen und taucht dementsprechend im Massenspektrum des Isomeren (VII) nicht auf. Hier findet man bei der Massenzahl 82 einen Peak mit 100% Intensität. Das zugehörige Bruchstück bildet sich durch Stickstoffeliminierung und kann theoretisch auch aus der in 1-Stellung methylsubstituierten Verbindung entstehen. Das Fragment kann offenkettig oder cyclisch formuliert werden.

2.2. Synthese von N-Vinyl-Verbindungen

2.2.1. Darstellung von N-Vinyl-amiden, N-Vinyl-methylurethan und N-Vinyl-N', N'-dimethyl-harnstoff

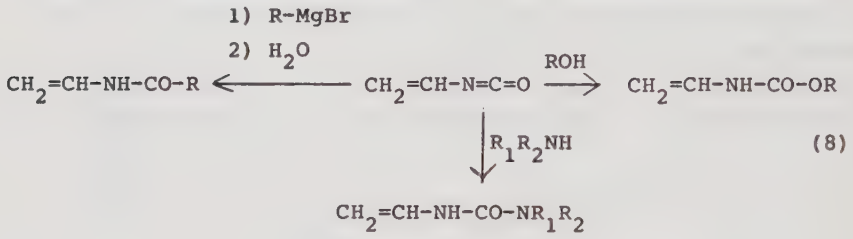
N-Vinyl-Verbindungen der Formel



(7)

sind aus Vinyl-isocyanat durch Additionsreaktionen zugänglich. G.Welzel [38] stellte eine Reihe von N-Vinyl-harnstoffen, N-Vi-

nyl-urethanen und N-Vinyl-amiden mit R_1=H nach folgendem Reaktionsschema dar (8):



(8)

Die in dieser Arbeit nach G.Welzel synthetisierten Verbindungen sind in Tab.2 zusammengefaßt:

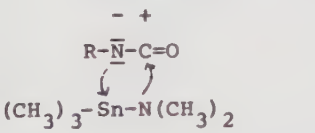
Tab. 2: Ausbeuten und Eigenschaften von N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]
VIII	CH_2=CH-NH-CO-CH_3 +)	42	53-54	55/10^{-3}mm Subl.
IX	CH_2=CH-NH-CO-C_6H_5	57	103	
X	CH_2=CH-NH-CO-OCH_3	79	48	77/20mm
XI	CH_2=CH-NH-CO-$N(CH_3)_2$	90	95-96	
XII	CH_2=CH-N(CH_3)-CHO +)			72/50mm
XIII	CH_2=CH-N(CH_3)-CO-CH_3 +)			63/16mm

+) N-Vinyl-acetamid wurde uns freundlicherweise von der Firma Bayer, die N-methylsubstituierten Monomeren von den Farbwerken Hoechst zur Verfügung gestellt.

2.2.2. Darstellung von bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen

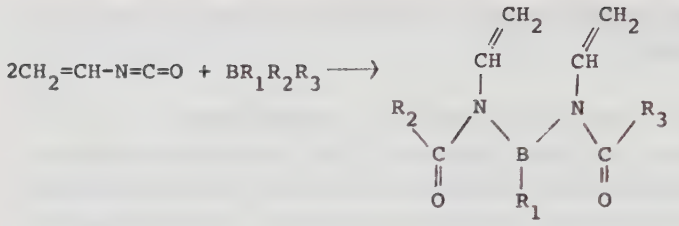
Die Möglichkeit, den Substituenten R_1 am Stickstoff zu variieren, ergibt sich aus einer Reaktion, die an zahlreichen Heterocumulenen als Insertionsreaktion bekannt ist. Als cumulierte Doppelbindungssysteme eignen sich Isocyanate, Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff [39,40]. Addiert werden metallorganische Verbindungen, die einen nucleophilen Substituenten tragen, z.B. Halogenide, Äther oder Amide des Bors, Siliciums, Zinns, Phosphors und Arsens [41-46]. Als möglicher Mechanismus der Addition an Isocyanaten wird der Angriff des einsamen Elektronenpaares des Isocyanat-Stickstoffs auf ein leeres Orbital des Reaktionspartners formuliert. Danach erfolgt der Bindungsbruch zwischen Metallatom und Liganden, welcher das Carbonyl C-Atom nucleophil angreift. Die Reaktion läßt sich auch als Vierzentren-Mechanismus formulieren, wie am Beispiel der Addition einer Zinnverbindung an ein Isocyanat gezeigt sei (9) [45].



(9)

In dieser Arbeit wurden Bor-halogenide an Vinyl-isocyanat addiert. Eine analoge Reaktion wurde von M.F.Lappert und B.J.Prokai [40] am Phenyl-isocyanat durchgeführt und ergab Produkte, die die Borverbindung und das Isocyanat im Molverhältnis 2:1 enthielten.

Die hier formulierte Reaktionsgleichung lehnt sich an die Ergebnisse von Lappert und Prokai an.



(10)

Es wurden vier Additionsprodukte dargestellt, deren Eigenschaften in Tab.3 zusammengefaßt sind:

Tab. 3: Ausbeuten und Eigenschaften von Bis-(N-Vinyl-amido)-boranen

Nr.	R_1	R_2	R_3	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
XIV	Br	Br	Br	93	80 Z
XV	Br	Br	C_6H_5	89	85 "
XVI	Br	C_6H_5	C_6H_5	91	95 "
XVII	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	89	143-145

Sämtliche Substanzen sind gelbe, an feuchter Luft sehr rasch hydrolysierende Feststoffe. Ihre Handhabung ist nur in Stickstoffatmosphäre möglich. In protonenhaltigen Lösungsmitteln zersetzen sich die Verbindungen heftig. Auch in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril und N,N-Dimethyl-formamid tritt Zersetzung ein.

Bei der Methanolyse der Verbindungen wurde bei den Substanzen XIV bis XVI Borsäure-trimethylester isoliert. Im Falle von XV und XVI ist dies ein Beweis dafür, daß nicht das Halogenatom, sondern der Phenylrest an das Carbonyl C-Atom ge-

bunden ist. Von einer Isolierung des außerdem zu erwartenden N-Vinyl-methylurethans bzw. der N-Vinyl-amide, wurde wegen Aufarbeitungsschwierigkeiten abgesehen. Deren Existenz konnte indirekt bei Durchführung der Methanolyse unter Zugabe von wässriger Säure nachgewiesen werden. Verbindungen dieser Art weisen Enamin-Imin-Tautomerie auf, wobei die Iminform um ca. 20 kcal energieärmer ist, als die Enaminform [38].

$$-C{=}C-NH \rightleftharpoons -CH-C{=}N- \qquad (11)$$

Bei Säurezusatz wird das Gleichgewicht zugunsten der Iminform verschoben und die Verbindung unter Bildung von Acetaldehyd und unsubstituiertem Amid, bzw. Urethan, gespalten.

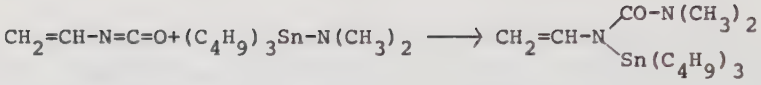
$$CH_2{=}CH-NH-CO-R \rightleftharpoons CH_3-CH{=}N-CO-R \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3CHO + H_2N-CO-R \qquad (12)$$

$R = CH_3;\ C_6H_5;\ OCH_3$

Der Acetaldehyd wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ.

Eine weitere metallorganische N-Vinyl-Verbindung war durch Addition von Dimethylamino-tributyl-stannan+) an Vinyl-isocyanat zugänglich.

+) Herr Prof.Dr.J.Lorberth, Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg, stellte uns die Substanz freundlicherweise zur Verfügung.

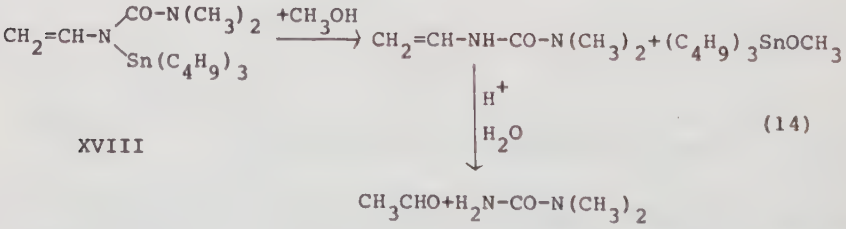


XVIII (13)

Da die in der Literatur beschriebenen analogen zinnorganischen Additions-Verbindungen im Molverhältnis 1:1 vorliegen [43-45], wurde eine entsprechende Formulierung gewählt.

Die dargestellte Substanz ist äußerst instabil. Bei der Destillation im Vakuum traten Zersetzungserscheinungen auf, so daß keine konstant siedenden Fraktionen isoliert werden konnten. Im Gegensatz zu den Bor-Verbindungen löst sich die Substanz gut in organischen Lösungsmitteln, ohne daß weitere Zersetzung auftritt. In protonenhaltigen Lösungsmitteln tritt rasche Hydrolyse ein.

Analog zu den Bor-Verbindungen wurde der Stannyl-harnstoff mit Methanol/Säure behandelt und der dabei gebildete Acetaldehyd als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert (14).



XVIII (14)

2.3. Spektroskopische Untersuchung der Monomeren

Um den Einfluß der Heteroatome bei den Vinyl-Heterocyclen und den der Substituenten bei den N-Vinyl-Verbindungen auf die Vinylgruppe zu untersuchen, wurden die Monomeren IR-, UV- und NMR-spektroskopisch vermessen. Von Interesse war dabei ein

Vergleich dieser Strukturdaten mit den bei der Polymerisation ermittelten kinetischen Daten (vgl.2.4.).

2.3.1. IR- und UV-Spektren der Vinyl-Heterocyclen

Zur Veranschaulichung der für Vinylgruppen charakteristischen Absorptionen sind in Abb.3 die IR-Spektren von 2-Vinyl-thiophen (II) und Poly-2-vinyl-thiophen gegenübergestellt.

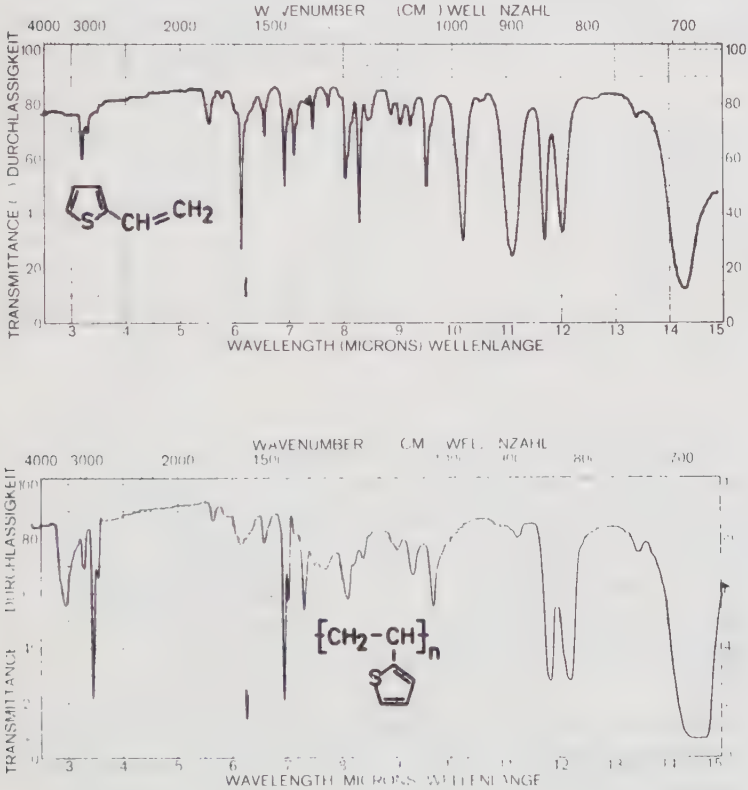


Abb. 3: IR-Spektren von 2-Vinyl-thiophen und Poly-2-vinylthiophen

Die C=C-Valenzschwingungsbande bei 1626 cm^{-1} und die beiden Banden zwischen 900 und 1000 cm^{-1}, die "out of plane"-Deformationsschwingungen der Vinylgruppe zuzuordnen sind, fehlen im Polymerspektrum.

Tab.4 zeigt die IR-Daten der Vinylgruppe für die untersuchten Vinyl-Heterocyclen.

Tab. 4: IR-Schwingungsfrequenzen von Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}_{C=C_{Val}}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{-CH=CH_2\ Def.}$ [cm^{-1}]	
I	2-Vinyl-furan	1633	982	927
II	2-Vinyl-thiophen	1626	977	900
III	2-Vinyl-pyrrol	1634	984	947
IV	5-Vinyl-tetrazol [35]	1639	990	935
VI	1-Methyl-5-vinyl-tetrazol	1646	984	956
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	1649	989	940

Die C=C-Valenzschwingungs-Frequenzen der untersuchten Vinyl-Heterocyclen werden im Durchschnitt bei 1638 cm^{-1} gefunden, mit dem tiefsten Wert für das 2-Vinyl-thiophen (II) bei 1626cm^{-1} und dem höchsten Wert für das 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VII) bei 1649cm^{-1}. Am auffälligsten ist die relativ hohe Lage für die methylsubstituierten Tetrazole, die auf polare Einflüsse der Methylgruppe auf das Ringsystem zurückführbar ist.

Die beiden weiteren für die Vinylgruppe charakteristischen Absorbtions-Frequenzen bei ca. 985 cm^{-1} und 935 cm^{-1} entsprechen Deformationsschwingungen der Wasserstoffe der $=CH_2$- bzw. der -CH=Gruppierung. Wie Tab.4 zeigt, wird die Bande bei höheren Wellenzahlen nur geringfügig verschoben, während die Lage der zweiten Bande stark variiert. Dies stimmt mit Ergebnissen in

der Literatur überein. Man fand bei zahlreichen Vinyl-Verbindungen weitgehend lagekonstante Banden bei 990 cm^{-1} und 910 cm^{-1} [47-49]. Verschiebungen treten bei direkter Bindung stark polarer Gruppen, z.B. der Carbonylgruppe, an die Vinylgruppe auf. Die Banden rücken dann näher zusammen, wobei die Bande niedrigerer Frequenz empfindlicher reagiert [50].

Obwohl in der Literatur immer wieder versucht wird, die IR-Daten von Vinylsystemen mit deren Struktur zu vergleichen, so kann man innerhalb einer Monomerklasse kaum Detailaussagen machen. Die Differenzierung von elektronischer Beeinflussung und physikalischen Masseneffekten ist experimentell nicht möglich.

Außerdem wurden die UV-Spektren der Vinyl-Heterocyclen aufgenommen. Die hieraus ermittelten λ_{max}- und ε_{max}-Werte sind in Tab.5 aufgeführt.

Tab. 5: UV-Daten von Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Verbindung	λ_{max} [nm]	ε_{max}
I	2-Vinyl-furan	272	10900
II	2-Vinyl-thiophen	274	13500
		201	5131
III	2-Vinyl-pyrrol	273	17500
		195	8550
IV	5-Vinyl-tetrazol	218	10000
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	213	15500

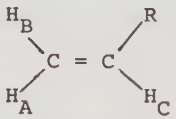
Die Verbindungen I bis III zeigen charakteristische Aromatenbanden, wobei keine diskutablen Unterschiede durch die Heteroatome auftreten. Lediglich das prinzipiell verschiedene

Ringsystem der Tetrazole zeigt andere λ_{max}- und ε_{max}-Werte. Analog zu den IR-Messungen ist auch aus den UV-Messungen keine Detailaussage über Struktureinflüsse möglich.

2.3.2. NMR-Spektren der Vinyl-Heterocyclen

Mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie lassen sich relative Elektronendichten bestimmen und induktive und mesomere Substituenteneinflüsse erfassen.

Die NMR-Daten zahlreicher Vinyl-Verbindungen in Abhängigkeit von Substituenteneinflüssen wurden systematisch von W.Brügel und Mitarbeitern [51], T.Schaefer [52] und S.Castellano und Mitarbeitern [53] untersucht. Die Vinylgruppe stellt ein kopplungsfähiges System von drei chemisch nicht äquivalenten Protonen dar:



Die Spektren der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen gehören zum ABX-Typ, bei dem sich die chemische Verschiebung des Protons H_C erheblich von der der beiden anderen Protonen unterscheidet. Die Signale des α-Protons liegen bei δ-Werten von 6 bis 7 ppm, die der geminalen Protonen bei δ-Werten von 4 bis 6 ppm.

Es erwies sich, daß bei einer großen Anzahl von Vinyl-Verbindungen die geminalen Protonen empfindlicher auf Substituenteneinflüsse reagieren, als das α-Proton. Dies läßt sich am Beispiel der NMR-Spektren des 5-Vinyl-tetrazols (IV) und seines Kalium-Salzes (V) demonstrieren.

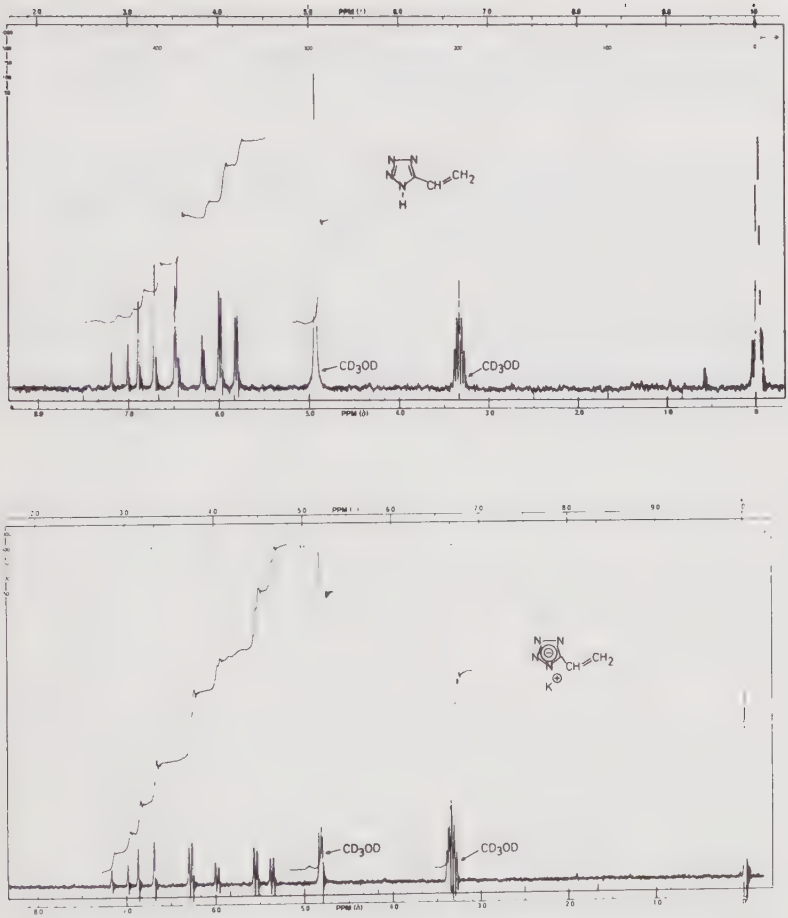


Abb. 4: NMR-Spektren von 5-Vinyl-tetrazol und 5-Vinyl-tetrazol-kalium in Methanol-d_4

Man kann die Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_{H_B} - \delta_{H_C}$ in vielen Fällen als charakteristisch für eine Monomergruppe betrachten. Bei den hier untersuchten Verbindungen

wird der von Brügel [51] eingeführte α-Wert [+] diskutiert, da er neben den chemischen Verschiebungen auch die Größe der Kopplungskonstanten berücksichtigt.

Weiterhin sollen zu einer Beurteilung von Substituenteneinflüssen auf die NMR-Daten des Vinylsystems auch die Summen der Kopplungskonstanten herangezogen werden.

In Tab.6 und 7 sind sämtliche für die Vinylgruppe der dargestellten Vinyl-Heterocyclen charakteristischen NMR-Daten zusammengestellt. Zum Vergleich sind die der Literatur entnommenen Werte für Styrol und 2-Vinyl-imidazol angeführt [54,55].

+) $$\alpha = \frac{J_{BC}}{\nu_B - \nu_C}$$

Dieser Wert wurde von Brügel zur Charakterisierung von Vinylmonomeren eingeführt. Doppelbindungen mit hoher relativer Elektronendichte besitzen einen niedrigen, solche mit niedriger relativer Elektronendichte einen hohen α-Wert. Als Beispiel seien angeführt (40 MHz-Spektrum) :

$CH_2=CH-O-C_2H_5$ $\alpha = 0{,}153$
$CH_2=CH-C_2H_5$ $\alpha = 0{,}49$
$CH_2=CH-CO-O-C_2H_5$ $\alpha = 1{,}83$

Tab. 6: Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (J) der Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Verbindung	δ_{H_A} [ppm]	δ_{H_B} [ppm]	δ_{H_C} [ppm]	J_{AB} [Hz]	J_{AC} [Hz]	J_{BC} [Hz]
I	2-Vinyl-furan	5,10	5,63	6,49	1,8	10,9	17,7
II	2-Vinyl-thiophen	5,06	5,51	6,82	1,2	10,6	17,4
III	2-Vinyl-pyrrol	4,91	5,11	6,45	1,0	11,1	18,1
IV	5-Vinyl-tetrazol [35]	5,90	6,33	6,69	1,4	10,6	18,1
V	5-Vinyl-tetrazol-kalium	5,47	6,14	6,94	2,0	10,8	17,9
VI	1-Methyl-5-vinyl-tetrazol	5,70	6,31	6,88	2,3	10,4	17,7
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	6,0	6,43	7,0	2,0	10,7	17,6
	Styrol [54]	5,20	5,72	6,72	1,0	11,1	17,9
	2-Vinyl-imidazol [55]	5,27	5,90	6,66	1,3	10,8	18,0

Tab. 7: Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_{H_B} - \delta_{H_C}$, α-Werte und Summe der Kopplungskonstanten der Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Verbindung	$\delta_{H_B} - \delta_{H_C}$ [ppm]	α	$\sum J$ [Hz]
I	2-Vinyl-furan	0,85	0,347	30,4
II	2-Vinyl-thiophen	1,31	0,221	29,2
III	2-Vinyl-pyrrol	1,34	0,226	30,2
IV	5-Vinyl-tetrazol [35]	0,63	0,479	30,3
V	5-Vinyl-tetrazol-kalium	0,80	0,373	30,7
VI	1-Methyl-5-vinyl-tetrazol	0,57	0,509	30,4
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	0,57	0,506	30,3
	Styrol [54]	1,0	0,300	30,0
	2-Vinyl-imidazol [55]	0,76	0,396	30,1

Rein qualitativ ist die Beeinflussung der Vinylgruppe durch die verschiedenen Ringsysteme erfaßbar.

Beim Übergang vom 2-Vinyl-pyrrol (III) über 2-Vinyl-imidazol zu den Vinyl-tetrazolen erfolgt mit zunehmender Anzahl der elektronegativen Stickstoffatome eine starke Erhöhung des α-Wertes entsprechend einer Verarmung der Vinylgruppe an Elektronen.

2-Vinyl-pyrrol: $\alpha = 0,226$
2-Vinyl-imidazol: $\alpha = 0,396$
5-Vinyl-tetrazol: $\alpha = 0,479$

Als elektronenreiche 5-Ring-Systeme zeigen 2-Vinyl-pyrrol (III) und 2-Vinyl-thiophen (II) gegenüber Styrol eine Erniedrigung der α-Werte.

2-Vinyl-thiophen: α = 0,221
2-Vinyl-pyrrol: α = 0,226
Styrol: α = 0,300

Der hohe α-Wert von 0,347 des 2-Vinyl-furans läßt sich dagegen nicht ohne weiteres erklären. Hier können möglicherweise Anisotropieeffekte eine Rolle spielen.

Beim Übergang vom 5-Vinyl-tetrazol (IV) zum 5-Vinyl-tetrazol-kalium (V) sinkt der α-Wert ab entsprechend der erhöhten Elektronendichte des Anions.

5-Vinyl-tetrazol: α = 0,479
5-Vinyl-tetrazol-kalium: α = 0,373

Den gegenüber 5-Vinyl-tetrazol erhöhten α-Wert der beiden isomeren Methyl-vinyl-tetrazole kann man mit dem Brügel'schen Schema nicht mehr erklären.

5-Vinyl-tetrazol: α = 0,479
1-Methyl-5-vinyl-tetrazol: α = 0,509
2-Methyl-5-vinyl-tetrazol: α = 0,506

Man hätte theoretisch erwarten sollen, daß auf Grund des +I-Effektes der Methylgruppe eine geringe Erniedrigung der α-Werte gegenüber dem des 5-Vinyl-tetrazols eintreten sollte. Eine Erklärung ist auf Grund der zur Zeit vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Während man für die 1-methylsubstituierte Verbindung sterische Einflüsse und damit Änderungen des Konjugationsverhaltens nicht ausschließen kann, trifft dies für die 2-methylsubstituierte Verbindung wahrscheinlich nicht mehr zu.

Zusammenfassend kann man sagen, daß polare Einflüsse auf die Vinylgruppe mit dem Brügel'schen Schema gut erfaßbar sind, jedoch nicht sterische oder Anisotropie-Effekte.

Aus Tab.7 ergibt sich, daß die Summen der Kopplungskonstanten keine Differenzierungen der Vinyl-Heterocyclen zulassen. Sie liegen mit minimalen Abweichungen bei 30 Hz. Schaefer und Castellano [52] konnten zeigen, daß die Summe der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen für zahlreiche ungesättigte Systeme lediglich von der Elektronegativität des Atoms in α-Stellung zur Vinylgruppe abhängt. Bei den hier untersuchten Vinyl-Heterocyclen ist eine Beeinflussung der Elektronegativität des α-C-Atoms durch Nachbargruppen NMR-spektroskopisch nicht erfaßbar.

Obwohl eine quantitative Beschreibung der Beeinflussung von NMR-Daten bei Vinylsystemen noch nicht möglich ist, gehen die hier gefundenen Ergebnisse in ihrer Aussagemöglichkeit über die Resultate bei den IR- und UV-Messungen hinaus.

2.3.3. IR-Spektren der N-Vinyl-Verbindungen

Bei den N-Vinyl-Verbindungen kann neben den IR-Absorptionen der Vinylgruppe auch die Valenzschwingungs-Absorption der Carbonylgruppe als substituenten-charakteristisch diskutiert werden.

In Tab.8 sind die entsprechenden Absorptions-Frequenzen der in dieser Arbeit untersuchten N-Vinyl-Verbindungen zusammengefaßt.

Tab. 8: Absorptionsfrequenzen der Vinyl- und Carbonylgruppen der N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}_{C=O_{Val}}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{C=C_{Val}}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{-CH=CH_2}$ [cm^{-1}]	Def
VIII	$CH_2=CH-NH-CO-CH_3$	1667	1639	980	907
IX	$CH_2=CH-NH-CO-C_6H_5$	1658	1639	981	924
X	$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$	1712	1647	990	929
XI	$CH_2=CH-NH-CO-N(CH_3)_2$	1664	1637	989	940
XII	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CHO$	1686	1623		967
XIII	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CO-CH_3$	1669	1629	998	964
XIV	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle BrBR_1}{\underset{\vert}{N}}-CO-Br$ +)	1748	1634		
XV	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle BrBR_2}{\underset{\vert}{N}}-CO-Br$ +)	1736	1637	957	931
XVI	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle BrBR_2}{\underset{\vert}{N}}-CO-C_6H_5$ +)	1733	1634	959	932
XVII	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle C_6H_5BR_2}{\underset{\vert}{N}}-CO-C_6H_5$ +)	1701	1629	958	926
XVIII	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle Sn(C_4H_9)_3}{\underset{\vert}{N}}-CO-N(CH_3)_2$	1715	1637	962	

+) $R_1 = CH_2=CH-N-CO-Br$

$R_2 = CH_2=CH-N-CO-C_6H_5$

Trotz sehr starker Substitutionsunterschiede erweist sich auch bei den N-Vinyl-Verbindungen die Lage der Absorptionsbande der C=C-Valenzschwingung als weitgehend substituentenunabhängig. Dies stimmt mit Untersuchungen an S-Vinyl-Verbindungen überein, bei denen die C=C-Valenzschwingungs-Frequenz bei Variation der Substituenten unverändert bleibt [17,18,56].

Die $=CH_2$-Deformationsschwingungsbande zeigt innerhalb einer Verbindungsgruppe nur geringe Verschiebungen. Bei den Monomeren VIII bis XI liegt sie zwischen 980 und 990 cm^{-1}. Geht man zu den bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen über, so sinkt die Frequenz auf Wertę von ca. 960 cm^{-1}. Innerhalb dieser Gruppe sind wiederum nur geringe Differenzierungen erfaßbar.

Die Lage der C=O-Absorptionsbanden zeigt die größte Substituentenabhängigkeit. Hierbei weisen die metallorganischen Monomeren gegenüber den unsubstituierten Verbindungen erheblich erhöhte Frequenzen auf. Dies ist plausibel, da durch die Wechselwirkung des Bors bzw. Zinns mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Doppelbindungsanteil der Carbonylgruppe erhöht wird.

Anormal in seinem spektroskopischen Verhalten zeigt sich das N-Vinyl-methylurethan mit einer C=O-Frequenz bei 1712 cm^{-1} und einer C=C-Frequenz bei 1647 cm^{-1}. Eine Erklärung ist auf Grund der bisherigen Ergebnisse nicht möglich. Man findet jedoch für dieses Monomere auch NMR-spektroskopisch gruppenunspezifische Lagen der Vinylprotonen (vgl. 2.3.4.).

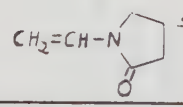
Die UV-Spektren von drei N-Vinyl-amiden und N-Vinyl-methyl-urethan wurden aufgenommen. Die Übergänge der Vinylgruppe waren dabei nicht erfaßbar, da die entsprechenden Banden unterhalb von 190 nm liegen. Die gefundenen λ_{max}-Werte sind einem $n \longrightarrow \pi^*$-Übergang der Carbonylgruppe zuzuordnen. Methylierung am Stickstoff ruft einen geringen bathochromen Effekt hervor (vgl. Tab. 25).

2.3.4. NMR-Spektren der N-Vinyl-Verbindungen

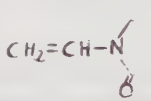
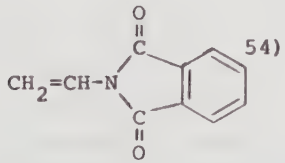
In Tab.9 und 10 sind die für die Vinylgruppe der N-Vinyl-Verbindungen charakteristischen NMR-Daten zusammengefaßt. Da sich die Bor-Verbindungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr rasch zersetzen, lieferten sie keine auswertbaren NMR-Spektren. Aus der Gruppe der metallorganischen Substanzen ist daher nur der N-Vinyl-N-tributylstannyl-N',N'-dimethylharnstoff aufgeführt.

Zum Vergleich sind außerdem die Daten von N-Vinyl-pyrrolidon und der α-Wert von N-Vinyl-phthalimid angegeben, die der Literatur entnommen wurden [54].

Tab. 9: Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (J) von N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	δ_{H_A} [ppm]	δ_{H_B} [ppm]	δ_{H_C} [ppm]	J_{AB} [Hz]	J_{AC} [Hz]	J_{BC} [Hz]	J_{NH-HC} [Hz]
XII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CHO$	4,41	4,58	6,86	1,1	9,2	15,4	
XIII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CO-CH_3$	4,32	4,44	6,99	1,0	9,2	15,1	
	 [54]	4,43	4,40	7,08		9,2	16,2	
VIII	$CH_2=CH-NH-CO-CH_3$	4,43	4,73	7,0		8,8	16,0	10,5
IX	$CH_2=CH-NH-CO-C_6H_5$	4,50	4,88	7,18		8,6	16,0	10,6
X	$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$	4,26	4,57	6,73		8,5	15,8	10,7
XI	$CH_2=CH-NH-CO-N(CH_3)_2$	4,17	4,51	6,92		8,5	15,7	10,6
XVIII	$CH_2=CH-N(Sn(C_4H_9)_3)-CO-N(CH_3)_2$	5,33	5,90	6,85		9,4	16,3	

Tab. 10: Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_{H_B} - \delta_{H_C}$, α-Werte und Summe der Kopplungskonstanten von N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	$\delta_{H_B} - \delta_{H_C}$ [ppm]	α	$\sum J$ [Hz]
XII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CHO$	2,28	0,113	25,7
XIII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CO-CH_3$	2,55	0,099	25,3
	 54)	2,68	0,101	25,4
VIII	$CH_2=CH-NH-CO-CH_3$	2,27	0,118	24,8
IX	$CH_2=CH-NH-CO-C_6H_5$	2,30	0,115	24,6
X	$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$	2,16	0,121	24,3
XI	$CH_2=CH-NH-CO-N(CH_3)_2$	2,41	0,107	24,2
XVIII	$CH_2=CH-N(Sn(C_4H_9)_3)-CO-N(CH_3)_2$	0,95	0,286	25,7
	 54)	0,84	0,287	26,3

Wie die α-Werte zeigen, kann man einen deutlichen Substituenteneinfluß auf die Vinylgruppe erkennen. Erwartungsgemäß wirkt sich eine Substituentenvariation am Stickstoff stärker

aus, als eine solche am Carbonyl C-Atom.

Man findet beim Übergang vom N-Vinyl-acetamid (VIII) zum N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) eine Erniedrigung des α -Wertes von 0,118 auf 0,099. Durch den +J-Effekt der Methylgruppe wird die Elektronendichte der C=C-Doppelbindung erhöht. Ein cyclisches Analogon der N-methylierten Verbindung, das in der Literatur beschriebene N-Vinyl-pyrrolidon, hat den fast identischen α -Wert von 0,101.

Die Elektronendichte der Vinylgruppe ist beim N-Vinyl-N-methylformamid (XII) wieder erniedrigt, was auf den Elektronenacceptoreffekt der CHO-Gruppierung zurückzuführen ist.

Dieses Monomere zeigt außerdem eine Aufspaltung sämtlicher Signale. Diese beruht auf der Behinderung der freien Drehbarkeit der CO-N-Bindung, die partiellen Doppelbindungscharakter hat. Bei 78°C findet man Koaleszenz für die Signale der Methylgruppe (vgl. Abb.49).

Die metallorganische Verbindung zeigt erwartungsgemäß den höchsten α -Wert. Durch die $p\pi$ - $d\pi$ Wechselwirkung des Stickstoffs mit dem Zinn verarmt die C=C-Doppelbindung an Elektronen. Die Wirkung entspricht etwa der von zwei Carbonylgruppen, wie der Vergleich mit N-Vinyl-phthalimid zeigt.

Die Differenzierungen bei den am Stickstoff unsubstituierten Monomeren sind gering, da der Substituent an der Carbonylgruppe relativ weit von der Vinylgruppe entfernt ist. Der α -Wert des N-Vinyl-N', N'-dimethyl-harnstoffs ist gegenüber dem der Amide erniedrigt. Dem entspricht eine Erhöhung der Elektronendichte im Vinylsystem des Harnstoffs. Diese beruht auf einer Verminderung der Elektronenacceptorwirkung der Carbonylgruppe durch Wechselwirkung mit dem zweiten Stickstoffsubstituenten.

Beim N-Vinyl-methylurethan sollte man ähnliches Verhalten wie

beim N-Vinyl-N', N'-dimethyl-harnstoff erwarten. Man findet jedoch mit α = 0,121 einen höheren Wert als bei den Amiden. Auf die anormalen spektroskopischen Daten dieses Monomeren wurde bereits bei der Diskussion der IR-Spektren hingewiesen (vgl. 2.3.3.).

Ähnlich wie bei den Vinyl-Heterocyclen zeigen auch die N-Vinyl-Verbindungen nur geringe Differenzierungen der Summe der Kopplungskonstanten.

2.4. Polymerisationsverhalten der Monomeren

2.4.1. Homopolymerisation der Vinyl-Heterocyclen

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren ist von der Stabilität des gebildeten Polymerradikals, von der Polarität der Doppelbindung und in bestimmten Fällen von sterischen Bedingungen abhängig.

Bei den hier untersuchten Vinyl-Heterocyclen sollten sowohl polare Einflüsse als auch die unterschiedliche Radikalstabilität die Polymerisations-Geschwindigkeit beeinflussen, während sterische Effekte auf Grund der Struktur der Substanzen mit Ausnahme des 1-Methyl-5-vinyl-tetrazols (VI) nicht zu erwarten sind.

Die Vinyl-Heterocyclen wurden in Substanz (5-Vinyl-tetrazol (V) in Dioxan) mit 0,5 Mol % Azo-isobuttersäure-dinitril (AIBN) als Initiator polymerisiert. In Tab.11 sind die Umsätze und die Viskositäten der Polymeren angegeben.

2-Vinyl-furan (I), 2-Vinyl-thiophen (II) und 2-Vinyl-pyrrol (III) neigen schon bei Raumtemperatur zur Polymerisation, während die Methyl-vinyl-tetrazole (VI und VII) unter gleichen Be-

dingungen über längere Zeiträume stabil sind. Dies deutet bereits auf unterschiedliche Radikalstabilitäten und Doppelbindungspolaritäten für die verschiedenen Monomeren hin.

Tab. 11: Polymerisation von Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Monomeres	Polym. Zeit [h]	Umsatz [%]	$[\eta]$ [10ml/g]
I	2-Vinyl-furan	28	16	
III	2-Vinyl-pyrrol	25	66	3 +)
IV	5-Vinyl-tetrazol	24	78	38 ++)
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	24	97	21 +++)

+) in Tetrahydrofuran bei 30°C [83)]
++) in 1m LiBr in N,N-Dimethyl-formamid bei 25°C
+++) in Chloroform bei 25°C

Bereits bei diesen qualitativen Versuchen fällt der geringe Umsatz bei der Polymerisation des 2-Vinyl-furans (I) auf. Dagegen sind die Vinyl-tetrazole (IV und VII) extrem rasch polymerisierende Verbindungen. Die hohen Viskositäten deuten außerdem auf die Bildung relativ hochmolekularer Produkte hin.

Poly-5-vinyl-tetrazol zeigt das typische Verhalten eines Polyelektrolyten. Bei der Messung in N,N-Dimethyl-formamid steigt die Viskosität mit zunehmender Verdünnung. Das gleiche Verhalten findet man in einem Lösungsmittelgemisch von Aceton/Methanol 1:1. Durch Zusatz eines Elektrolyten (LiBr) zum N,N-Dimethyl-formamid wird die Dissoziation verhindert und man findet normales Viskositätsverhalten.

Eine quantitative Erfassung des unterschiedlichen Polymerisationsverhaltens ist durch Ermittlung der Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit und der Copolymerisations-Parameter möglich.

Die radikalisch initiierte Polymerisation ist eine Kettenreaktion, deren Kinetik nach dem Prinzip der Bodenstein'schen Behandlung der Chlorknallgas-Kettenreaktion verläuft [57,58]. Es ergibt sich folgende Brutto-Geschwindigkeits-Gleichung:

$$v_P = -\frac{d[M]}{dt} = k_P \, [M] \, [I]^{1/2}$$

$$k_P = k_W \, \frac{k_{St}^{1/2}}{k_A^{1/2}} \qquad (15)$$

k_P = Brutto-Geschwindigkeits-Konstante

k_W = Wachstums-Geschwindigkeits-Konstante

k_{St} = Startkonstante

k_A = Abbruchskonstante

$[M]$ = Monomer-Konzentration

$[I]$ = Initiator-Konzentration

Zur Ermittlung von v_P ist die zeitliche Verfolgung der Polymerisationsumsätze notwendig. Die einfachste chemische Methode besteht im Ausfällen der Polymeren nach verschiedenen Reaktionszeiten und anschließender gravimetrischer Umsatzbestimmung. In dieser Arbeit wurden die Umsatz-Zeit-Kurven nach der dilatometrischen Methode ermittelt [59]. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung der Volumenkontraktion, die infolge der erheblichen Dichteunterschiede (10-25%) zwischen Monomeren und Polymeren bei der Polymerisation auftritt. Die Volumenkontraktion ist dem Umsatz proportional. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus den Endkontraktionen und den gravimetrisch ermittelten End-

umsätzen. Es wurden modifizierte Dilatometer nach Schulz, Henrici und Olivé [59] von 1-3 ml Inhalt verwendet. Die Messungen erfolgten unter Standard-Bedingungen:

1. Polymerisation in Substanz
2. Initiatorkonzentration: 0,5 Mol % AIBN
3. Polymerisations-Temperatur: $60^{\circ}C \pm 0{,}02^{\circ}C$
4. Arbeiten in Stickstoffatmosphäre
5. Umsätze: 5 - 15%

Durch mehrmaliges Wiederholen der Polymerisation wurde deren Reproduzierbarkeit geprüft.

Um die Initiatorabhängigkeit der Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit bei den vorliegenden Monomeren zu bestätigen, wurden am Beispiel des 2-Vinyl-pyrrols (III) die Kontraktionen bei der Polymerisation mit drei verschiedenen Initiator-Konzentrationen gemessen. Aus den Steigungen der Kontraktions-Zeit-Kurven ließen sich die v_p-Werte berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb.5 und Tab.12 gezeigt.

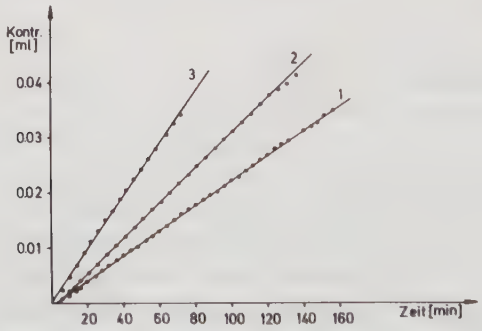


Abb. 5: Kontraktions-Zeit-Kurven für die Polymerisation von 2-Vinyl-pyrrol mit verschiedenen Initiator-Konzentrationen
1: 0,25 Mol % AIBN
2: 0,5 Mol % AIBN
3: 1,0 Mol % AIBN

Tab. 12: v_p-Werte von 2-Vinyl-pyrrol für verschiedene Initiator-Konzentrationen

Mol % AIBN	$v_p \cdot 10^4$ [Mol/l.s]
0,25	1,46
0,5	2,08
1,0	2,91

Bei Auftragung der v_p-Werte gegen die Wurzeln aus den entsprechenden Initiator-Konzentrationen ergibt sich nach dem $\sqrt{I}$-Gesetz eine Gerade.

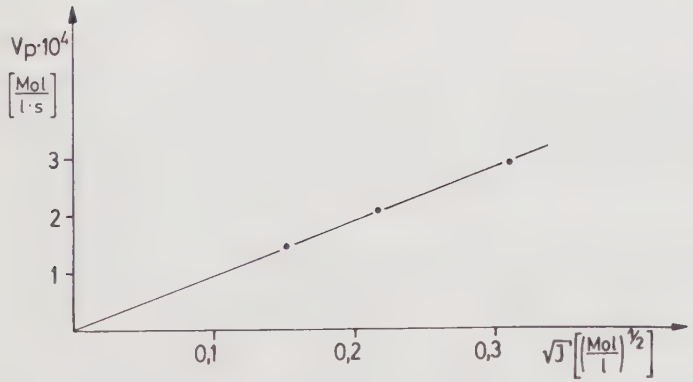


Abb. 6: Abhängigkeit der Polymerisations-Geschwindigkeit von der Initiator-Konzentration für 2-Vinyl-pyrrol

Die Ergebnisse der Homopolymerisation der Vinyl-Heterocyclen zeigen die folgenden Abbildungen. Dabei wurden nicht die Umsatz-Zeit-Kurven angegeben, sondern die Abnahme der Monomer-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen, da sich nach der Geschwindigkeits-Gleichung v_p unmittelbar aus der Steigung dieser Geraden berechnet.

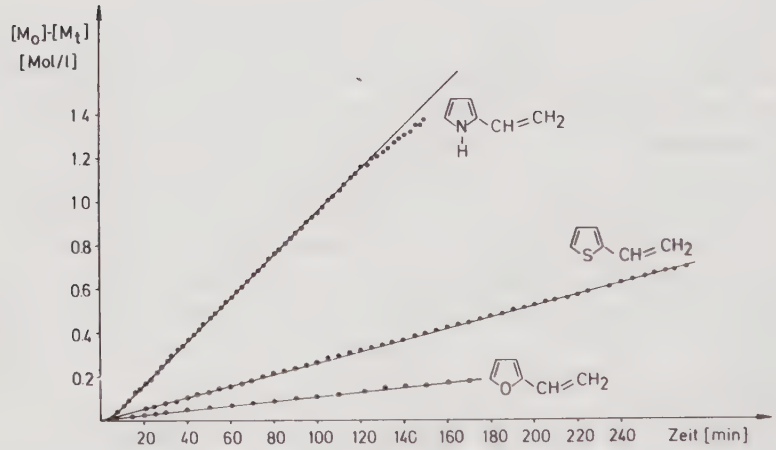


Abb. 7: Abnahme der Monomerkonzentration von 2-Vinyl-furan, 2-Vinyl-thiophen und 2-Vinyl-pyrrol in Abhängigkeit von der Zeit

$[M_0]$ = Monomer-Konzentration zur Zeit t_0

$[M_t]$ = Monomer-Konzentration zur Zeit t

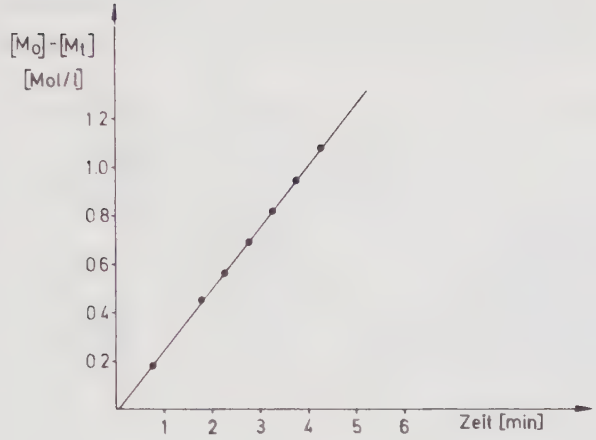


Abb. 8: Abnahme der Monomer-Konzentration von 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol mit der Zeit +)

+) Bei der Polymerisation von 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol traten Inhibierungszeiten von 12 bzw. 18 Minuten (bei der Reproduktion) auf. Der Anschaulichkeit halber wurde die Gerade in den Nullpunkt gelegt.

Tab.13 zeigt die aus den Geraden in Abb.7 und 8 ermittelten Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeiten und die daraus berechneten Brutto-Geschwindigkeits-Konstanten.

Tab. 13: Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeiten v_p und Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeits-Konstanten von Vinyl-Heterocyclen

Nr.	Monomeres	$v_p \cdot 10^5$ [Mol/l.s]	$k_p \cdot 10^5$ [(l/Mol)$^{1/2}$ s^{-1}]
I	2-Vinyl-furan	1,63	0,78
II	2-Vinyl-thiophen	4,56	2,42
III	2-Vinyl-pyrrol	20,8	9,44
VII	2-Methyl-5-vinyl-tetrazol	423,3	207,9
	Styrol [17] +)		7,0

+) Der k_p-Wert von Styrol wurde als Vergleichswert der Literatur entnommen.

Polymerisations-Bedingung: in Substanz, 60°C, 0,35 Mol % AIBN

Am geeignesten für einen Vergleich sind die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeits-Konstanten, da sie die Initiator-Konzentration und die Monomer-Konzentration berücksichtigen. Im vorliegenden Falle sind aber auch die v_p-Werte direkt vergleichbar, da jeweils bei gleicher Initiator-Konzentration gearbeitet wurde und die Dichte der Monomeren nicht sehr stark variiert.

Die kinetischen Messungen bestätigen die qualitativ gefundenen Ergebnisse. Die Polymerisations-Geschwindigkeit des 2-Vinylpyrrols (III) ist der des Styrols vergleichbar, 2-Vinyl-thiophen (II) und besonders 2-Vinyl-furan (I) polymerisieren sehr langsam, während die Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit des 2-Methyl-5-vinyl-tetrazols (VII) extrem hoch liegt.

Die für 2-Vinyl-furan (I) und 2-Vinyl-thiophen (II) gefundenen v_p-Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Polymerisations-Ergebnissen von I.V.Andreeva und M.M.Koton [21,22].

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen mit den kinetischen Daten zeigt, daß das Verhalten der Monomeren II und III nicht mit polaren Effekten erklärt werden kann (vgl.Tab.7). 2-Vinyl-thiophen (II) und 2-Vinyl-pyrrol (III) haben praktisch identische α-Werte. Die unterschiedlichen Polymerisations-Geschwindigkeiten dieser beiden Monomeren beruhen offenbar auf Differenzen in der Radikalstabilisierung. Da der Schwefel die Möglichkeit zur Oktetterweiterung hat, ist das Poly-2-vinyl-thiophen Radikal besser stabilisiert als das Radikal des Poly-2-vinyl-pyrrols. Dementsprechend liegt auch der bei der Copolymerisation ermittelte Q-Wert des 2-Vinyl-thiophens höher als der des 2-Vinyl-pyrrols (vgl.Tab.14).

Der v_p-Wert des 2-Vinyl-furans (I) ist weder mit polaren noch mit Stabilitäts-Faktoren zu erklären. Während Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation dieser Verbindung wahrscheinlich keine Rolle spielen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß Rückreaktionen entsprechend einer niedrigen "Ceiling-Temperatur" für die niedrige Bruttogeschwindigkeit verantwortlich sind. Hierzu liegen jedoch keine experimentellen Untersuchungen vor.

Obwohl beim 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VII) durch die hohe Polarität der C=C-Doppelbindung der Angriff eines Radikals erschwert ist, polymerisiert das Monomere extrem schnell. Dieses Verhalten spricht für eine geringe Stabilisierung des Polymerradikals. Ähnliche Verhältnisse findet man z.B. beim Acrylnitril [60]. Mit einem e-Wert von + 1,20 ist die Doppelbindung stark polarisiert. Da der Q-Wert mit 0,60 noch relativ niedrig liegt, polymerisiert die Verbindung rascher als z.B. Styrol.

Für eine weitere Diskussion der Struktureinflüsse auf das Polymerisationsverhalten ist eine Ermittlung der Einzel-Geschwindig-

keits-Konstanten (k_{St}, k_W und k_A) notwendig, da z.B. im Falle des Tetrazols nicht ausgeschlossen werden kann, daß die hohe Polymerisations-Geschwindigkeit durch veränderte, evtl. induzierte, Zerfalls-Geschwindigkeiten des Initiators bedingt ist.

2.4.2. Copolymerisation von Vinyl-Heterocyclen

Die Copolymerisation der Vinyl-Heterocyclen erfolgte in Substanz bei 60°C und mit 0,5 Mol% AIBN als Initiator. Die Einbauverhältnisse der Monomeren wurden aus dem Gehalt der Heteroatome im Copolymerisat bestimmt. Die r_1- und r_2-Werte wurden nach der Methode von F.R.Mayo und F.M.Lewis [8] und nach M.Fineman und S.D.Ross [61] bestimmt. Die Q- und e-Werte wurden nach der Gleichung von T.Alfrey und C.C.Price [9] berechnet.

Die Copolymerisations-Diagramme der untersuchten Monomer-Mischungen sind in den folgenden Abbildungen zusammengefaßt. In die Diagramme wurden außer den gefundenen Werten (•) auch aus den Parametern berechnete Einbauverhältnisse (○) aufgenommen, die in allen Fällen den Kurvenverlauf gut bestätigen.

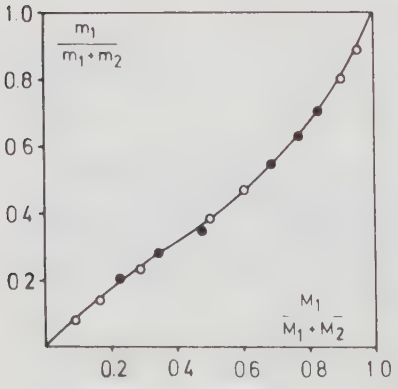


Abb. 9:
Copolymerisations-Diagramm von Styrol (M_1) und 2-Vinyl-pyrrol (M_2) +)

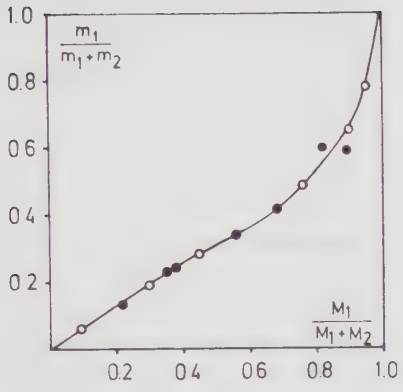


Abb. 10:
Copolymerisations-Diagramm von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-thiophen (M_2) +)

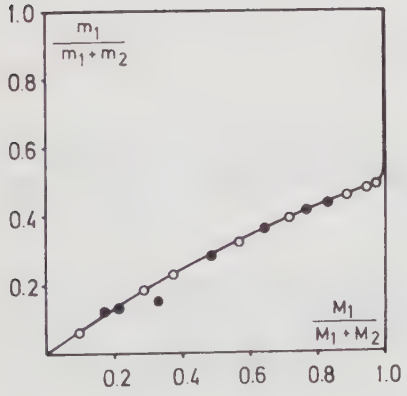


Abb. 11:
Copolymerisations-Diagramm von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-furan (M_2) +)

+) M_1 und M_2: Anteile der Monomeren M_1 und M_2 in der Monomermischung (in Mol).

m_1 und m_2: Anteile von M_1 und M_2 im Copolymerisat (in Mol)

In Tab.14 sind die r-Werte und die daraus berechneten Q- und e-Werte der untersuchten Vinyl-Heterocyclen zusammengestellt. Außerdem sind Literaturwerte der Copolymerisation von Styrol mit 2-Vinyl-furan (I) [62] und 2-Vinyl-thiophen (II) [63] angeführt.

Tab. 14: r_1-, r_2-, Q- und e-Werte von Vinyl-Heterocyclen

M_1	M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
Styrol	2-Vinyl-pyrrol	0,39±0,05	1,18±0,3	1,27	0,1
Styrol	2-Vinyl-furan [62]	0,25	1,9	2,0	0
Styrol	2-Vinyl-thiophen [63]	0,35±0,023	3,10±0,45	2,86	-0,8
MMA +)	2-Vinyl-thiophen	0,13±0,03	1,42±0,3	3,38	-0,9
MMA	2-Vinyl-furan	0	1,4 ±0,3		

+) MMA = Methylmethacrylat

Bei der Copolymerisation zeigen alle Vinyl-Heterocyclen einen geringen Einbau des Comonomeren.

Wie die aus den r-Werten berechneten Q-Werte zeigen, liegt die Radikalstabilität der Vinyl-Heterocyclen höher als beim Styrol, und zwar in der Reihenfolge 2-Vinyl-thiophen (II) > 2-Vinyl-furan (I) > 2-Vinyl-pyrrol (III). Dies bedeutet eine bevorzugte Anlagerung des heterocyclischen Monomeren an das jeweilige Polymerradikal, weil damit der energieärmste Zustand erreicht wird.

Die e-Werte liegen beim 2-Vinyl-pyrrol (III) und 2-Vinyl-furan (II) überraschend hoch. Da es sich um Fünfring-Aromaten handelt, sollte man gegenüber dem Styrol erniedrigte e-Werte erwarten. Dafür sprechen auch die spektroskopisch ermittelten α-Werte von

2-Vinyl-pyrrol und 2-Vinyl-thiophen (vgl.Tab.7). Man findet jedoch nur beim 2-Vinyl-thiophen einen e-Wert in der erwarteten Größenordnung.

Bei der Copolymerisation mit Methylmethacrylat neigen die Vinyl-Heterocyclen in noch geringerem Maße zum Einbau des Comonomeren. Dieses Verhalten ist auf Grund der Radikalstabilität des Methylmethacrylats, die niedriger liegt als beim Styrol (Q=0,74) plausibel. Die aus den Copolymerisationen von 2-Vinyl-thiophen (II) mit Methylmethacrylat berechneten Q- und e-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit dem Literaturwert überein.

Der Einfluß polarer Effekte auf die Copolymerisation ist nur schwer abzuschätzen. Bei den Comonomeren 2-Vinyl-thiophen (II) und Methacrylat wäre vom e-Wert her betrachtet eine Alternierungstendenz möglich. Diese wird jedoch nicht beobachtet. Offenbar wird der Polymerisationsverlauf in erster Linie durch die hohe Radikalstabilität des 2-Vinyl-thiophens beeinflußt.

Copolymerisation von 2-Vinyl-furan mit Maleinsäure-anhydrid

Ein interessantes Comonomeres stellt Maleinsäure-anhydrid dar. Diese Substanz kann auf Grund polarer und sterischer Effekte nur unter speziellen Bedingungen radikalisch homopolymerisiert werden. Sie läßt sich jedoch mit zahlreichen Monomeren, die eine negativierte Doppelbindung besitzen, copolymerisieren. Dabei wurde in mehreren Fällen "charge transfer"-Polymerisation beobachtet [64-67].

G.B.Butler [68] beschreibt Copolymerisations-Versuche von Furan mit Maleinsäure-anhydrid. Hier sind die Verhältnisse besonders übersichtlich, weil beide Substanzen nicht homopolymerisieren. Bei niedrigen Initiator-Konzentrationen und Temperaturen isolierte Butler das Diels-Alder-Addukt, welches mit hohen Initiator-Konzentrationen zu Oligomeren polymerisierte. Die Copolymerisation von Furan mit Maleinsäure-anhydrid bei hohen Konzentrationen an AIBN führt ebenfalls zu Oligomeren. Butler

fand bei beiden Produkten alternierende Monomereinheiten. UV-Messungen ließen auf eine "charge transfer"-Polymerisation schließen.

Es war von Interesse, zu sehen, ob 2-Vinyl-furan (I) ähnliches Verhalten zeigt. Mehrere Proben von 1:1 Gemischen wurden unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

1. in Substanz bei 60°C (20 Minuten)
2. in Substanz bei 60°C mit 2 Mol% AIBN (24 Stunden)
3. in Benzol bei Raumtemperatur (3 Tage)
4. in Benzol bei 60°C mit 2 Mol% AIBN (24 Stunden)

In allen Fällen trat beim Zusammengeben der Monomeren eine intensive Gelbfärbung auf, die evtl. auf die Bildung eines "charge transfer"-Komplexes hindeutet. Beim Erhitzen fiel nach wenigen Minuten in den Ansätzen 1, 2 und 4 ein kristalliner Niederschlag aus. Bei Raumtemperatur schieden sich erst bei längerem Stehen Kristalle ab. Die Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln extrem schlecht löslich. Die Lage der Banden in den IR-Spektren sämtlicher Proben ist identisch.

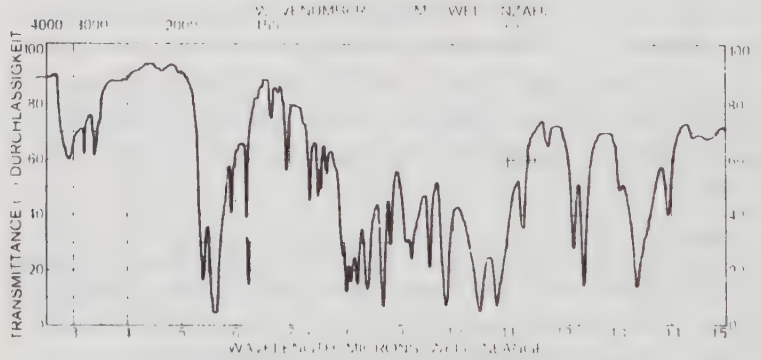
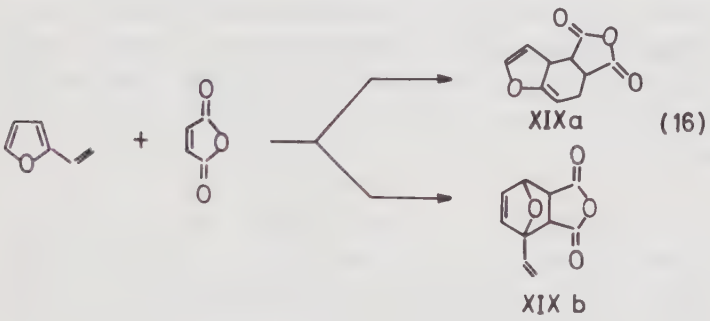


Abb. 12: IR-Spektrum des Adduktes aus 2-Vinyl-furan und Maleinsäureanhydrid (1:1)

Lediglich die in Benzol mit AIBN 24 Stunden umgesetzte Probe zeigt Intensitätsveränderung einiger Banden, was evtl. auf Oligomerisierung oder Polymerisation hindeutet. Da unter den Bedingungen 1 - 3 offenbar identische Produkte entstehen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um das Diels-Alder Addukt der beiden Monomeren handelt. Dafür spricht auch die Analyse der Substanz. Das Addukt kann zwei Strukturen besitzen:



(16)

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der tatsächlich vorliegenden Struktur bietet die NMR-Spektroskopie, die in dem vorliegenden Fall jedoch durch die extrem geringe Löslichkeit der Substanz erschwert wurde. Messungen in stark verdünnten Lösungen deuten darauf hin, daß Struktur XIX b ausgeschlossen werden kann. Es bedarf jedoch noch weiterer Versuche, um endgültige Aussagen machen zu können.

Um den Einfluß des Mischungsverhältnisses der beiden Monomeren auf die Reaktion zu untersuchen, wurden zwei weitere Proben, die 2-Vinyl-furan (I) und Maleinsäure-anhydrid im Molverhältnis 1:5 bzw. 5:1 enthielten, in Benzol mit 2 Mol% AIBN bei 60°C 20 Minuten miteinander umgesetzt. Die dabei entstandenen Produkte zeigten wiederum sehr schlechte Löslichkeiten. Die IR-Spektren der Substanzen sind identisch, unterscheiden sich jedoch erheblich von dem in Abb.12 gezeigten Spektrum. Die

Verbindung wurde bisher noch nicht identifiziert. Die Analysen deuten wiederum auf ein 1:1 Verhältnis der beiden Monomeren.

2.4.3. Homopolymerisation von N-Vinyl-Verbindungen

Das qualitative Polymerisationsverhalten zahlreicher N-Vinyl-Verbindungen wurde bereits vor mehreren Jahren von G.Welzel [38] beschrieben. Zur Erfassung substituentenabhängiger Differenzierungen wurde ein Teil der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Monomeren im Dilatometer polymerisiert. Dabei mußte auf eine Untersuchung der metallorganischen Verbindungen wegen der schlechten Löslichkeit und der Hydrolyseempfindlichkeit verzichtet werden.

Die Monomeren wurden in ca. 50%igen Dioxanlösungen bei konstanter Monomer-Konzentration polymerisiert. Im übrigen gelten die unter 2.4.1. aufgeführten Standardbedingungen.

Zum Nachweis der Gültigkeit des $\sqrt{I}$-Gesetzes bei dieser Monomerklasse wurde N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) bei drei verschiedenen Initiator-Konzentrationen polymerisiert. Die Kontraktions-Zeit-Kurven sind in Abb.13, die v_p-Werte in Tab.15 zusammengefaßt.

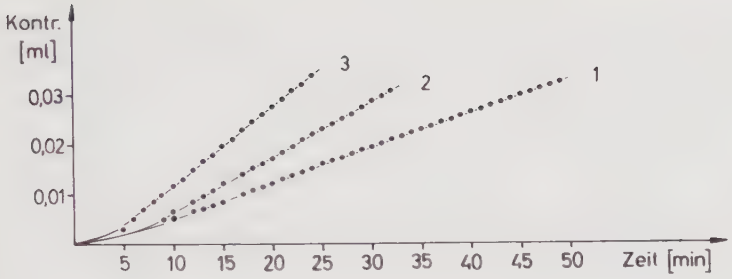


Abb. 13: Kontraktions-Zeit-Kurven von N-Vinyl-N-methyl-acetamid bei verschiedenen Initiator-Konzentrationen

1. 0,25 Mol% AIBN
2. 0,5 Mol% AIBN
3. 1,0 Mol% AIBN

Tab. 15: v_p-Werte von N-Vinyl-N-methyl-acetamid für verschiedene Initiator-Konzentrationen

Mol% AIBN	$v_p \cdot 10^4$ [Mol/l s]
0,25	3,96
0,5	5,58
1,0	7,87

Die Auftragung der v_p-Werte gegen die Wurzeln aus den Initiator-Konzentrationen ergibt gemäß dem $\sqrt{I}$-Gesetz eine Gerade.

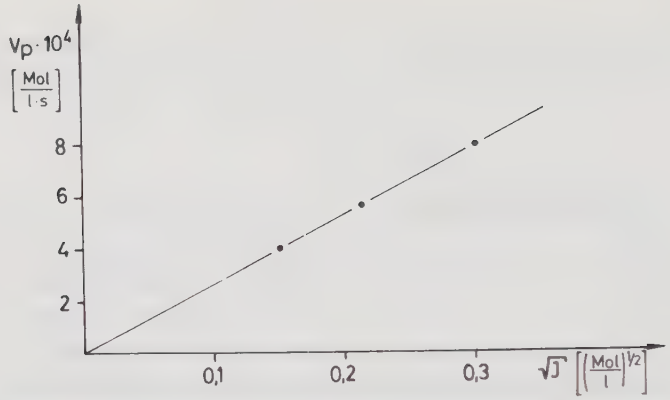


Abb. 14: Abhängigkeit der Polymerisations-Geschwindigkeit von der Initiator-Konzentration für N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Als einzige Verbindung ließ sich N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) nicht unter den oben angegebenen Standardbedingungen polymerisieren. Das Polymere fällt aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aus und quillt lediglich in N,N-Dimethyl-formamid und Chloroform. Dies deutet auf eine Vernetzung des Polymeren hin, die möglicherweise unter Mitwirkung der CHO-Gruppe erfolgt. Die Polymerisation im Dilatometer in benzolischer Lösung verlief daher partiell heterogen; das Polymere fiel im Verlauf der Reaktion aus. Trotzdem konnte eine Kontraktions-Zeit-Kurve ermittelt werden, wobei bei einem Vergleich der Polymerisation dieses Monomeren mit den übrigen N-Vinyl-Verbindungen der heterogene Verlauf der Reaktion in Betracht gezogen werden muß.

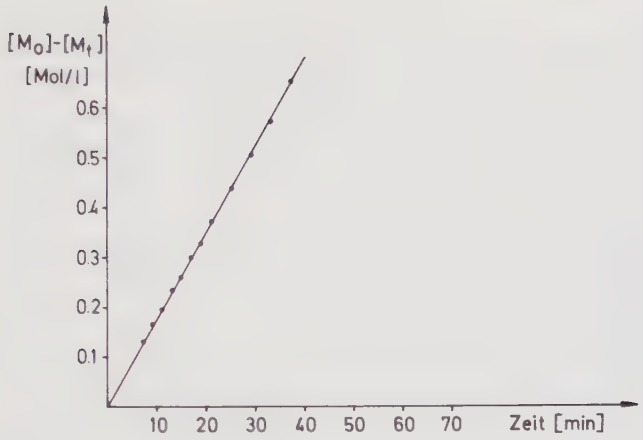


Abb. 15: Abnahme der Monomer-Konzentration von N-Vinyl-N-methyl-formamid mit der Zeit

Abb.16 zeigt den Verlauf der entsprechenden Kurven von drei weiteren N-Vinyl-Verbindungen. In Tab.16 sind die aus den Steigungen ermittelten v_p-Werte und die daraus berechneten k_p-Werte aufgeführt.

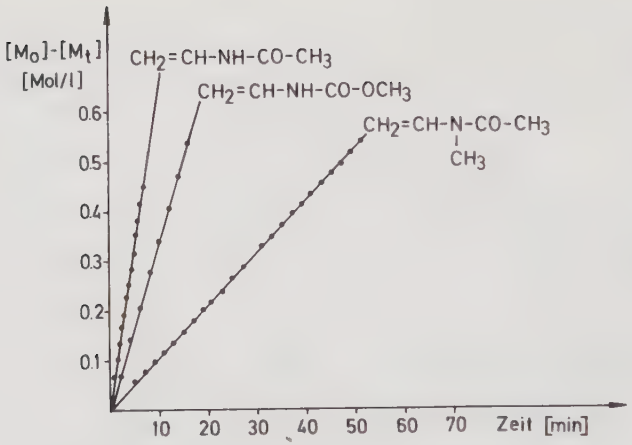


Abb. 16: Abnahme der Monomerkonzentration von N-Vinyl-Verbindungen mit der Zeit

Tab. 16: Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeiten v_p und Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeits-Konstanten k_p von N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	$v_p \cdot 10^4$ [Mol/l s]	$k_p \cdot 10^4$ [(l/Mol)$^{1/2}$ s^{-1}]
VIII	$CH_2=CH-NH-CO-CH_3$	10,67	12,77
XIII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CO-CH_3$	1,21	1,45 (1,25) +)
X	$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$	5,6	6,69
XII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CHO$ ++)	2,92	3,39

+) in Benzol gemessen

++) Heterogene Reaktion in Benzol

Wie der Vergleich des k_p-Wertes des N-Vinyl-acetamids (VIII) mit dem des N-Vinyl-N-methyl-acetamids (XIII) zeigt, hat die Substitution am Stickstoff starken Einfluß auf die Brutto-Geschwindigkeit. Die um das Zehnfache erhöhte Polymerisations-Geschwindigkeit des N-Vinyl-acetamids (VIII) läßt sich nicht allein mit den NMR-spektroskopisch erfaßten, jedoch geringen Polaritätsunterschieden der Vinylgruppe erklären (VIII: α = 0,118; XIII: α = 0,099). Offenbar spielen sterische Effekte eine Rolle. Es kann hier jedoch nicht sicher entschieden werden, ob sie im Wachstums- oder Abbruchsschritt wirksam werden. Bei Acrylsäure-methylester und Methacrylsäure-methylester z.B., deren Einzel-Geschwindigkeits-Konstanten bestimmt wurden, wird sowohl die Wachstums- als auch die Abbruchs-Geschwindigkeits-Konstante von der Methylgruppe beeinflußt. Der Acrylester hat sowohl die höhere Wachstums-Konstante als auch die geringere Abbruchs-Konstante [60].

Eine Diskussion des Polymerisationsverhaltens von N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) ist, wie oben erwähnt, wegen einer möglicherweise veränderten Kinetik nur unter Vorbehalt möglich. Der k_p-Wert ist doppelt so hoch wie der des N-Vinyl-N-methyl-acetamids (XIII), liegt aber noch unter den Werten der nicht methylsubstituierten Monomeren, so daß hier offenbar ähnliche Voraussetzungen gelten wie beim N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII).

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Polymerisations-Geschwindigkeit ist nur gering, wie der in Benzol gemessene k_p-Wert von N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) zeigt.

Die im Vergleich zum N-Vinyl-acetamid (VIII) langsame Polymerisation des N-Vinyl-methylurethans (X) kann man evtl. auf eine erhöhte Polarität der Doppelbindung zurückführen, obwohl diese NMR-spektroskopisch nicht erfaßt wurde (vgl.Tab.10).

2.4.4. Copolymerisation von N-Vinyl-Verbindungen

Die Copolymerisation der N-Vinyl-Verbindungen erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die der Vinyl-Heterocyclen.

N-Vinyl-acetamid (VIII), N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) und N-Vinyl-methylurethan (X) wurden mit Styrol, N-Vinyl-acetamid (VIII) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) außerdem mit Vinylacetat copolymerisiert. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach den unter 2.4.2. angegebenen Methoden. Die Q- und e-Werte konnten nach der Gleichung von T.Alfrey und C.C.Price [9] bis auf eine Ausnahme nur aus den Copolymerisationen mit Vinyl-acetat berechnet werden, da r_2 bei den Copolymerisationen mit Styrol 0 beträgt. In den folgenden Abbildungen sind die Copolymerisationsdiagramme mit gefundenen (•) und berechneten (○) Werten (vgl.Abb.9-11) zusammengefaßt.

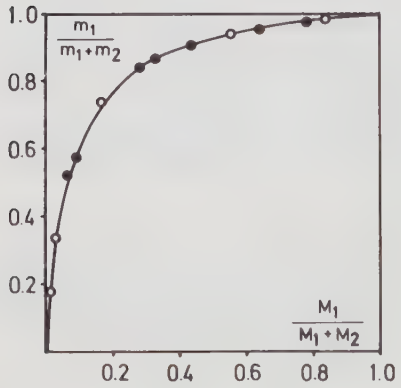


Abb. 17:
Copolymerisations-Diagramm von Styrol (M_1) und N-Vinyl-acetamid (M_2)

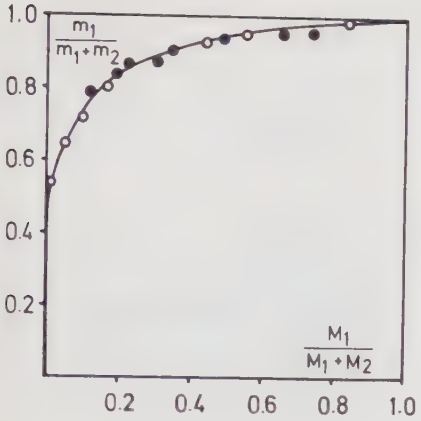


Abb. 18:
Copolymerisations-Diagramm von Styrol (M_1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2)

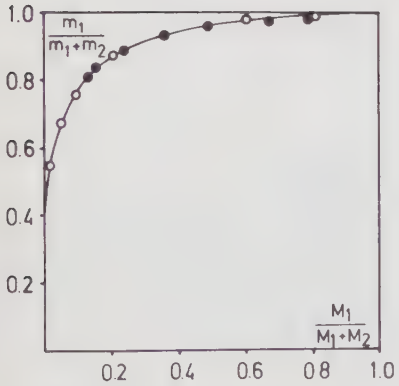


Abb. 19:
Copolymerisations-Diagramm von Styrol (M_1) und N-Vinyl-methylurethan (M_2)

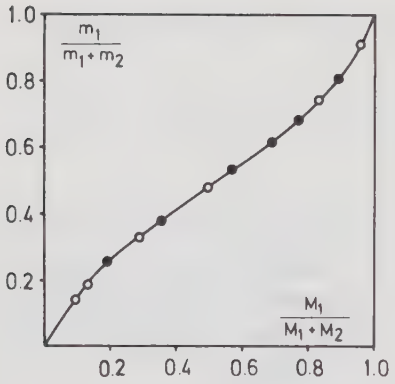


Abb. 20:
Copolymerisations-Diagramm von Vinylacetat (M_1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2)

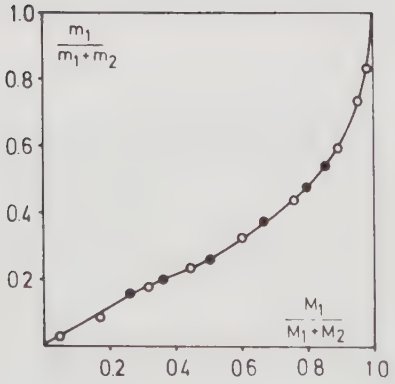


Abb. 21:
Copolymerisations-Diagramm von Vinylacetat (M_1) und N-Vinyl-acetamid (M_2)

In Tab.17 sind die r-, Q- und e-Werte der N-Vinyl-Verbindungen zusammengefaßt. Außerdem sind zum Vergleich Literaturwerte bereits untersuchter N-Vinyl-Verbindungen angegeben.

Tab. 17: r_1-, r_2-, Q- und e-Werte von N-Vinyl-Verbindungen

M_1	M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
Styrol	N-Vinyl-acetamid	12,4±1,3	0,04±0,03	0,16	-1,64
Styrol	N-Vinyl-N-methyl-acetamid	15,6±2	0		
Styrol	N-Vinyl-methylurethan	22 ±2	0		
Styrol	N-Vinyl-N'-äthyl-harnstoff [69]	20	0,02	0,11	-1,8
Vinylacetat	N-Vinyl-acetamid	0,1 ±0,05	2,0 ±0,5	0,34	-1,49
Vinylacetat	N-Vinyl-N-methyl-acetamid	0,43±0,03	0,53±0,18	0,08	-1,43
Vinylacetat	N-Vinyl-N'-äthyl-harnstoff [69]	0,45	0,63	0,15	-1,40
Vinylacetat	N-Vinyl-äthylurethan [70]	0,33	0,33	0,13	-1,79

Charakteristisch für alle untersuchten N-Vinyl-Verbindungen ist deren geringer Einbau bei der Copolymerisation mit Styrol. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit theoretischen Überlegungen bezüglich der Radikalstabilität und mit den gemessenen spektroskopischen Daten.

Styrol kann auf Grund seines aromatischen Systems ein Radikal recht gut stabilisieren und hat dementsprechend einen Q-Wert von 1. Bei den N-Vinyl-Verbindungen besteht diese Stabilisierungs-Möglichkeit nicht. Daher führt die Anlagerung einer N-Vinyl-Verbindung an das Poly-styrol-Radikal zu einer energetisch ungünstigen Situation. Findet sie trotzdem statt, so wird das Radikal der N-Vinyl-Verbindung bevorzugt die Doppelbindung von Styrol angreifen, weil damit ein energieärmerer Zustand erreicht wird. Die aus den r-Werten berechneten Q-Werte aller N-Vinyl-Verbindungen sind den Erwartungen entsprechend niedrig.

Wie man aus den α -Werten der N-Vinyl-Verbindungen ersieht (vgl.Tab.10), sind deren Doppelbindungen stärker negativiert als die des Styrols. Diese Polaritäts-Differenz begünstigt ebenfalls den Einbau von Styrol, da die weniger polare Doppelbindung bevorzugt angegriffen wird. Man findet dementsprechend e-Werte < -1, während Styrol einen e-Wert von -0,8 hat.

Die N-Vinyl-Verbindungen zeigen Styrol gegenüber ähnliches Verhalten wie Vinylacetat. Daher war es von Interesse, diese Verbindung als Comonomeres zu verwenden. Bei annähernd gleicher Reaktivität sollten sich etwa gleiche Anteile der Monomeren im Copolymerisat finden. Diese Verhältnisse sind günstig für die Bestimmung der Q- und e-Werte.

Beim Comonomeren-Paar Vinylacetat/N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) findet man das erwartete Verhalten. Beide r-Werte sind < 1 und stehen im Einklang mit den Literaturwerten ähnlicher N-Vinyl-Verbindungen. Die Q- und e-Werte stimmen mit den Er-

gebnissen bei der Copolymerisation mit Styrol größenordnungsmäßig überein. Das Copolymerisations-Diagramm der Comonomeren (vgl.Abb.20) zeigt, daß die Alternierungstendenz nur gering ist. Dies bestätigt die gleichsinnige Polarität der Doppelbindungen.

Ein abweichendes Verhalten findet man bei den Comonomeren Vinylacetat/N-Vinyl-acetamid (VIII). Hier ist $r_1 < 1$ und $r_2 > 1$, d.h. Vinylacetat wird langsamer eingebaut. Obwohl hier der Fehler bei der Parameterbestimmung besonders groß war, und der daraus berechnete Q-Wert wahrscheinlich zu hoch liegt, zeigt das Copolymerisations-Diagramm einen eindeutigen, von dem in Abb.20 unterschiedenen Verlauf (vgl.Abb.21). Die aus den in Tab.19 angegebenen Parametern berechneten theoretischen Werte liegen auf der Kurve. Eine Erklärung für den unerwartet niedrigen Einbau des Vinylacetats kann auf Grund der bisher vorliegenden Messungen noch nicht gegeben werden.

2.4.5. Polymerisationsverhalten von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid

Wie in zahlreichen Arbeiten beschrieben wurde, kann man die Reaktivität von Vinylmonomeren durch Komplexbildung stark verändern [71-76].

Intensiv untersucht wurde das Polymerisationsverhalten der Zinkchlorid- und Zinntetrachlorid-Komplexe von Methylmethacrylat, Acrylnitril und Methacrylnitril [71-73]. Dabei wurde gefunden, daß die Polymerisations-Geschwindigkeit des Komplexes, verglichen mit der des Monomeren, stark erhöht wird. Auch das Copolymerisationsverhalten ist verändert. So erfolgt die Copolymerisation der komplexierten Monomeren mit Styrol bereits ohne Zusatz eines Initiators und unter alternierendem Einbau der Comonomeren in das Copolymere. Der Mechanismus ist noch

nicht endgültig geklärt. Die Komplexbildung erfolgt durch σ-Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares der Carbonyl- bzw. Nitrilgruppe mit dem Metallatom. Dadurch wird die Polarität der C=C-Doppelbindung und damit die Reaktivität der Monomeren stark verändert. T.Ikegami und H.Hirai [72] fanden bei den Copolymerisationen der reinen Komplexe der oben aufgeführten Monomeren mit Styrol Hinweise auf einen "charge-transfer" Mechanismus. Arita und Mitarbeiter [73], die mit niedrigen Zinkchlorid-Konzentrationen arbeiteten und keine reinen Komplexverbindungen isolierten, fanden jedoch keine zusätzlichen Banden in den UV-Spektren der Monomermischungen.

Im Rahmen dieser Arbeit war es von Interesse, die N-Vinyl-Verbindungen auf ihre Komplexierungsfähigkeit zu testen und evtl. veränderte Reaktivitäten der Monomeren zu erreichen. Als Komplexierungsmittel wurde Zinkchlorid verwendet, als Monomeres wurde N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) eingesetzt. Bei diesen orientierenden Versuchen wurde darauf verzichtet, die reinen Komplexe herzustellen, sondern es wurden die Homo- und Copolymerisation des Monomeren in Gegenwart bestimmter Mengen Zinkchlorid durchgeführt.

Um Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Monomeren und Zinkchlorid zu erhalten, wurde das NMR-Spektrum einer ca. 0,05 molaren Lösung von Zinkchlorid in N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) aufgenommen. Man findet lediglich eine Aufspaltung der Signale für die N-Methylgruppe und das α-Proton der Vinylgruppe, die im reinen Monomerspektrum nicht auftritt. Die Lage der Signale stimmt jedoch in beiden Fällen überein. Dies bedeutet, daß die Komplexierung so schwach ist, daß es zwar zu einer erhöhten Behinderung der freien Drehbarkeit der Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Carbonyl C-Atom kommt, nicht jedoch zu einer NMR-spektroskopisch erfaßbaren Veränderung der Doppelbindungspolarität der Vinylgruppe.

Die Homopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) wurde mit 3 verschiedenen Zinkchlorid-Konzentrationen (5, 10

und 25 Mol%) und mit 0,5 Mol% AIBN als Initiator in Dioxan bei 60°C durchgeführt. Die Umsatzbestimmungen erfolgten gravimetrisch. Mit steigender Zinkchloridkonzentration steigt die Polymerisations-Geschwindigkeit stark an. Alle Ansätze zeigten Inhibierungszeiten von ca. 5 Minuten. Die Proben mit dem höchsten Gehalt an Zinkchlorid begannen nach der Inhibierungsperiode explosionsartig zu polymerisieren, wobei innerhalb von 2 Minuten Umsätze bis zu 70% erreicht wurden. In diesem Falle war keine zeitliche Verfolgung des Umsatzes möglich. Die Messung mit 10 Mol% Zinkchlorid wurde im Dilatometer wiederholt, wobei das Polymere während der Reaktion ausfiel. In Abb.22 sind die Kontraktions-Zeit-Kurven dieser Probe und von reinem N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) dargestellt. In beiden Fällen wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet.

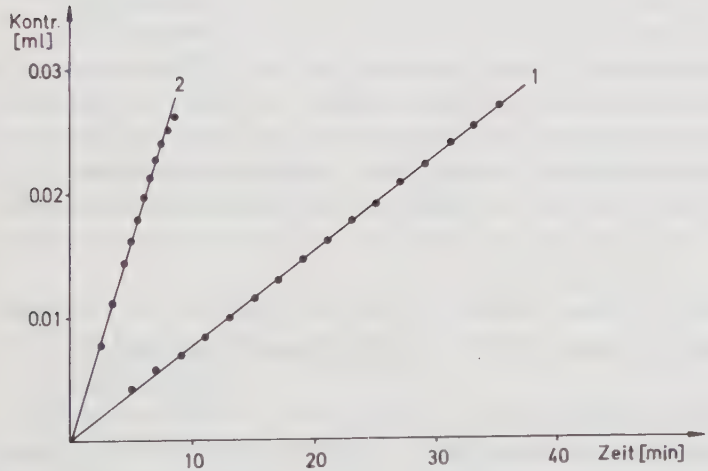


Abb. 22: Kontraktions-Zeit-Kurven von N-Vinyl-N-methyl-acetamid (1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid +10 Mol% $ZnCl_2$ (2)

Die Kontraktion ist bei der Probe, welche Zinkchlorid enthält, um den Faktor 3 erhöht.

Es kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden, ob die Erhöhung der Polymerisations-Geschwindigkeit auf eine Komplexbildung zurückzuführen ist. Die sehr rasche Polymerisation bei höheren Zinkchlorid-Konzentrationen kann auch durch einen ionischen Mechanismus gedeutet werden.

Aus jeder Meßreihe wurden zwei Proben, deren Umsätze zwischen 2 und 20% lagen, analytisch untersucht. Sämtliche Polymere enthalten Zinkchlorid in annähernd gleicher Menge (Cl:15-20%), wobei der Gehalt größer ist als in den Ausgangsgemischen des Monomeren mit Zinkchlorid.

Um weitere Hinweise auf das Reaktionsverhalten der N-Vinyl-Verbindung in Gegenwart von Zinkchlorid zu erhalten, wurde N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) mit Styrol unter Zusatz von 10 Mol% Zinkchlorid in Substanz mit 0,5 Mol% AIBN als Initiator copolymerisiert. Das in den Polymeren enthaltene Zinkchlorid konnte aus fünf Proben durch Waschen mit Methanol bis auf geringe Spuren entfernt werden. Zwei in Methanol lösliche Copolymere enthielten noch so viel Zinkchlorid, daß sie bei der Berechnung der Einbauverhältnisse nicht berücksichtigt wurden.

Das Copolymerisations-Diagramm stimmt mit dem des reinen N-Vinyl-N-methyl-acetamids (XIII) nahezu überein (vgl.Abb.18).

Nimmt man eine radikalische Initiierung an, so deutet dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit den NMR-Daten darauf hin, daß es - wenn überhaupt - nur zu einer schwachen Komplexierung kommt.

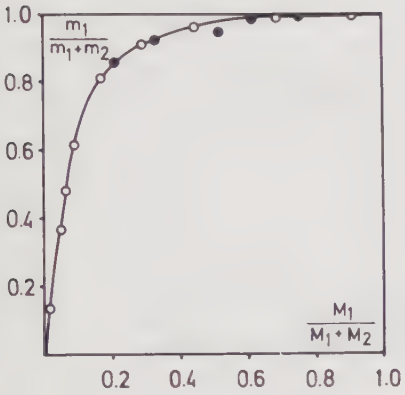


Abb. 23:
Copolymerisations-Diagramm von Styrol (M_1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2) in Gegenwart von 10Mol% Zinkchlorid

2.5. Massenspektroskopische Untersuchung der Monomeren und Polymeren

Über die Abbaureaktionen der ungesättigten Heterocyclen und vor allem ihrer Polymeren liegen bisher noch kaum Arbeiten vor. Das gleiche gilt für die N-Vinyl-Verbindungen. Daher wurde ein großer Teil der in dieser Arbeit dargestellten Monomeren und Polymeren massenspektroskopisch untersucht.

2.5.1. Zerfall der monomeren Vinyl-Heterocyclen im Massenspektrometer

Eine Anzahl von Furanen, darunter 2-Vinyl-furan (I), wurde bereits massenspektroskopisch untersucht [77]. Von den C-alkylsubstituierten Pyrrolen und Thiophenen sind die Zerfallsreaktionen der Methyl- und Äthylderivate bekannt [78-80].

In den Abb.23-25 sind die Massenspektren von 2-Vinyl-furan (I), 2-Vinyl-thiophen (II) und 2-Vinyl-pyrrol (III) dargestellt.

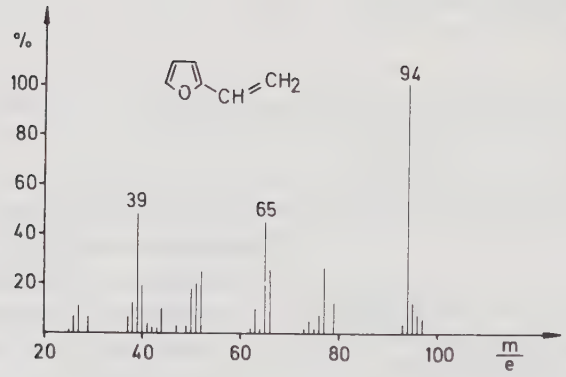


Abb. 24: Massenspektrum von 2-Vinyl-furan

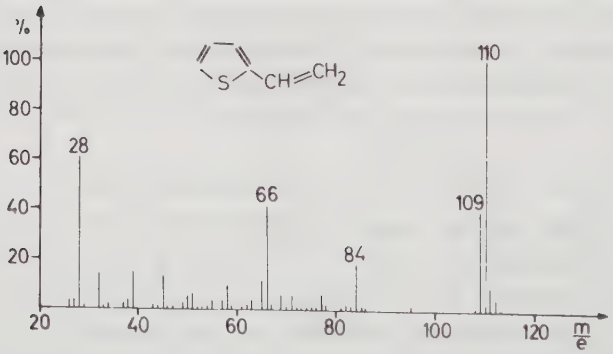


Abb. 25: Massenspektrum von 2-Vinyl-thiophen

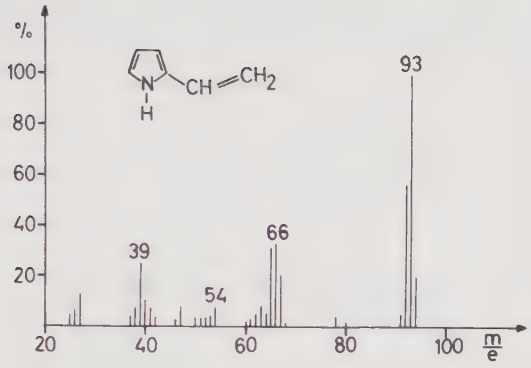
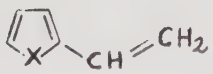


Abb. 26: Massenspektrum von 2-Vinyl-pyrrol

In Tab.18 sind die wichtigsten Massenzahlen und Bruchstücke der Monomeren (I-III) aufgeführt.

Tab. 18: Bruchstück-Tabelle von 2-Vinyl-furan (I), 2-Vinyl-thiophen (II) und 2-Vinyl-pyrrol (III)

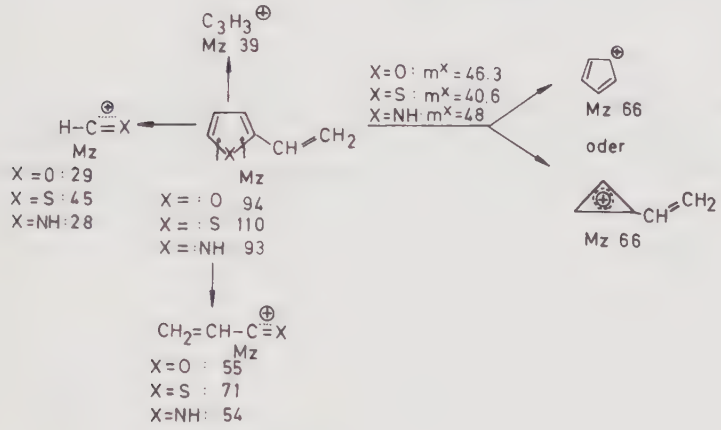


I: X=O
II: X=S
III: X=NH

Mz	Bruchstück$^+$	% I	% II	% III
111	M+1		11	
110	M		100	
109	M-1		41	
95	M+1	12		
94	M,M+1	100		19
93	M			100
92	M-1			56
84			19	
77	C_6H_5	26	7	
67				20
66	C_5H_6	26	42	32
65	C_5H_5	45	12	31
39	C_3H_3	47	15	25
27	CH_2=CH	11	13	13

Der Zerfall der drei Monomeren erfolgt nach einem einheitlichen Grundschema. Die Molekülionen sind sehr stabil und bilden die Hauptpeaks. Die Abspaltung der Vinylgruppe unter Bildung des unsubstituierten Ringes ist wenig begünstigt. Häufiger tritt Ringspaltung auf, wobei zuerst die Bindung zum Heteroatom ge-

spalten wird. Das von K.Heyns, R.Stute und H.Scharmann [77] für die Furane formulierte Zerfallsschema gilt offenbar auch für Pyrrole und Thiophene.



Die Bindung zum Heteroatom kann an zwei Stellen gespalten werden, wobei unterschiedliche Fragmente entstehen. Die Bildung des Cyclopropenyl-Kations ist eine bei aromatischen Verbindungen häufig auftretende Reaktion. Erwartungsgemäß zeigt 2-Vinyl-furan (I) die größte Tendenz, dieses Bruchstück zu bilden, da die Abspaltung der Acylgruppe nach der primären Ringöffnung wegen deren Stabilität begünstigt ist. Das Bruchstück mit der Massenzahl 39 erscheint beim 2-Vinyl-thiophen (II) nur noch mit 15% Intensität gegenüber 47% beim 2-Vinyl-furan (I).

Weitere Bruchstücke hoher Intensität haben die Massenzahlen 65 und 66. Das Bruchstück mit Mz=66 entsteht aus dem Molekülion, wie durch metastabile Übergänge bewiesen wurde. Dabei kann es sich sowohl um ein vinylsubstituiertes Cyclo-propenyl-Kation als auch um ein Cyclo-pentadienyl-Kation handeln. Energetische

Überlegungen sprechen eher für das Cyclo-propenyl-Kation, da dieses nach der Hückel-Regel ein aromatisches System darstellt, nicht aber das Cyclo-pentadienyl-Kation.

Die zu $H-C\overset{+}{\equiv}X$ und $CH_2=CH-C\overset{+}{\equiv}X$ führenden Fragmentierungs-Reaktionen treten nur in geringem Maße auf (X=O Mz 29, 7%; X=S Mz 45, 15%; Mz 71, 6%; X=NH Mz 54, 8%).

Fragmentierungs-Reaktionen der 5-Vinyl-tetrazole

Abb.27 zeigt das Massenspektrum von 5-Vinyl-tetrazol (IV). Die Massenspektren der isomeren methylsubstituierten 5-Vinyl-tetrazole (VI und VII) wurden als Strukturbeweis bereits in Abb.2 wiedergegeben.

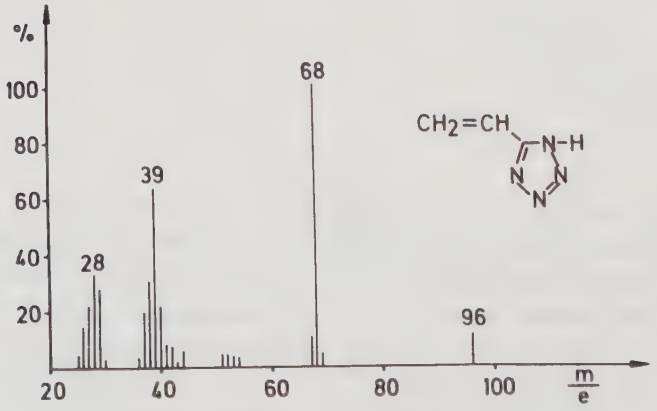
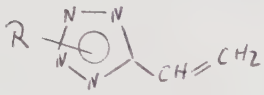


Abb. 27: Massenspektrum von 5-Vinyl-tetrazol

Tab.19 faßt die Massenzahlen und Bruchstücke der 5-Vinyl-tetrazole zusammen.

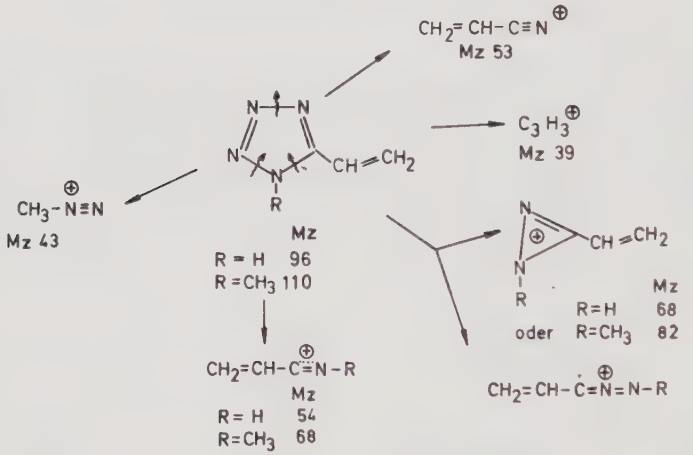
Tab. 19: Bruchstück-Tabelle von 5-Vinyl-tetrazol (IV), 5-Vinyl-1-methyl-tetrazol (VI) und 5-Vinyl-2-methyl-tetrazol (VII)

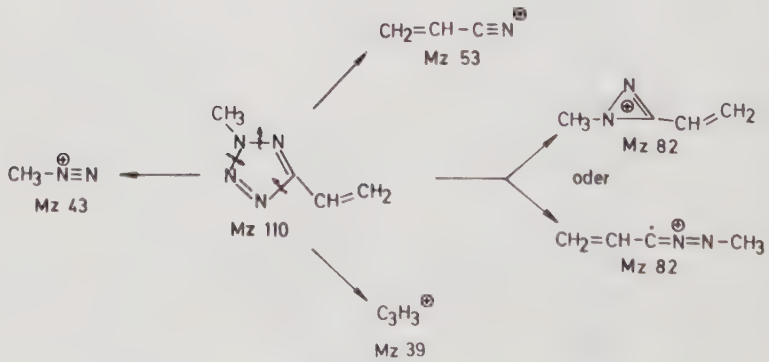


IV: R=H
VI: R=1-Methyl
VII: R=2-Methyl

Mz	Bruchstück$^+$	% IV	% VI	% VII
110	M		62	15
96	M	12		
82	R = CH_3		5	100
68	R = H	100		
	CH_2=CH-$\dot{C}$=N=N-R oder CH_2=CH-C=N (N–R)			
68	CH_2=CH-C=N-CH_3		62	
54	CH_2=CH-C≡NH	4	15	85
53	CH_2=CH-C≡N	5	12	9
43	CH_3N_2		100	14
42	CH_2N_2	7	14	
40	C_3H_4	22	12	15
39	C_3H_3	64	46	18
38	C_3H_2	31	18	23
27	CH_2=CH	23	28	40
26	CH=CH	15	14	26

Bevorzugte Fragmentierungsreaktion aller untersuchten Tetrazole ist Ringspaltung unter Stickstoffeliminierung. Der Tetrazolring kann an drei Stellen gespalten werden, wie die folgenden Zerfallsschemata der in 1 und 2 Stellung substituierten Verbindungen zeigen.





Bis auf wenige Ausnahmen führt der Zerfall der drei Tetrazole zu den gleichen Fragmenten. Wie bereits bei der Identifizierung der Isomeren diskutiert wurde, kann das Bruchstück mit

der Massenzahl 68 nur aus 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VI) entstehen. Dementsprechend tritt dieser Massenpeak im Spektrum des Isomeren nicht auf. Das Bruchstück mit der Massenzahl 82 könnte bei einer Formulierung als Ring aus beiden Isomeren entstehen. Da diese Massenzahl bei der 1-methyl-substituierten Verbindung jedoch nur mit 5% Intensität auftritt, wurde eine offenkettige Form angenommen, die nur bei dem in 2 Stellung methyl-substituierten Monomeren möglich ist.

Interessant ist in diesem Zusammenhang das Auftauchen der Massenzahl 68 im Spektrum des 5-Vinyl-tetrazols, da diese das Analogon zur Massenzahl 82 der Methylverbindung darstellt. Hier kann offenbar auf Grund der Tautomerie sehr leicht eine Wasserstoffwanderung unter Bildung von $CH_2=CH-\dot{C}=N-\overset{|}{N}H$ stattfinden.

2.5.2. Abbaureaktionen der polymeren Vinyl-Heterocyclen

Polymere Substanzen müssen bei der massenspektroskopischen Untersuchung einer Pyrolyse unterzogen werden, damit leichtflüchtige Bruchstücke in die Ionisationskammer gelangen können. Im allgemeinen wird die Pyrolyse in einem getrennten Arbeitsgang durchgeführt und eine gaschromatographische Trennung der thermischen Abbauprodukte vorgenommen. Entsprechend neueren Untersuchungen über eine Direktpyrolyse im Massenspektrometer [81,82,183] wurden die hier untersuchten Polymeren in der Ionenquelle pyrolysiert und die gebildeten Abbauprodukte ohne Vortrennung massenspektroskopisch vermessen. Der Abbau wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 340°C und bei 13 eV untersucht. Die Abb.27-29 geben die Massenspektren von Poly-2-vinylfuran (Ia), Poly-2-vinyl-thiophen (IIa) und Poly-2-vinyl-pyrrol (IIIa) wieder.

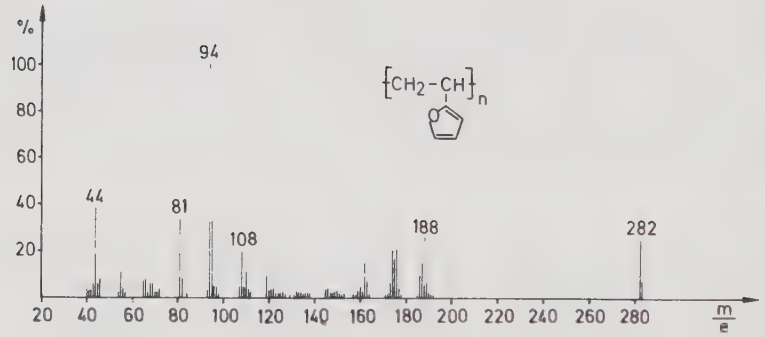


Abb. 28: Massenspektrum von Poly-2-vinyl-furan

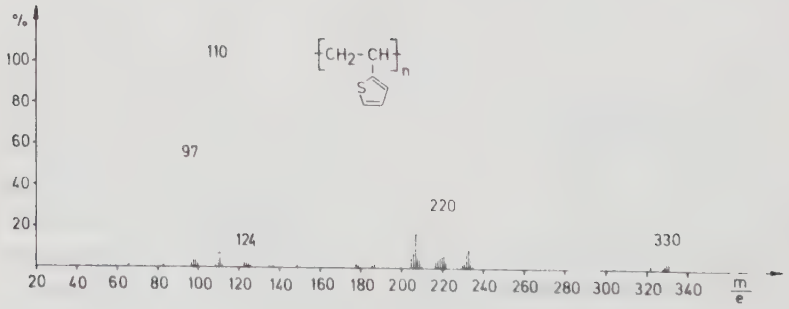


Abb. 29: Massenspektrum von Poly-2-vinyl-thiophen

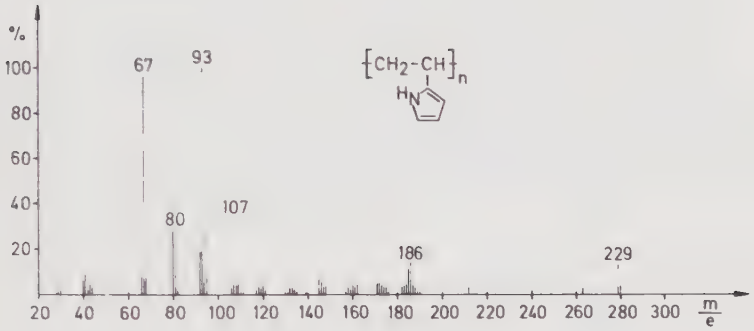
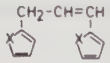
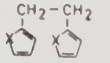
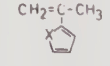


Abb. 30: Massenspektrum von Poly-2-vinyl-pyrrol

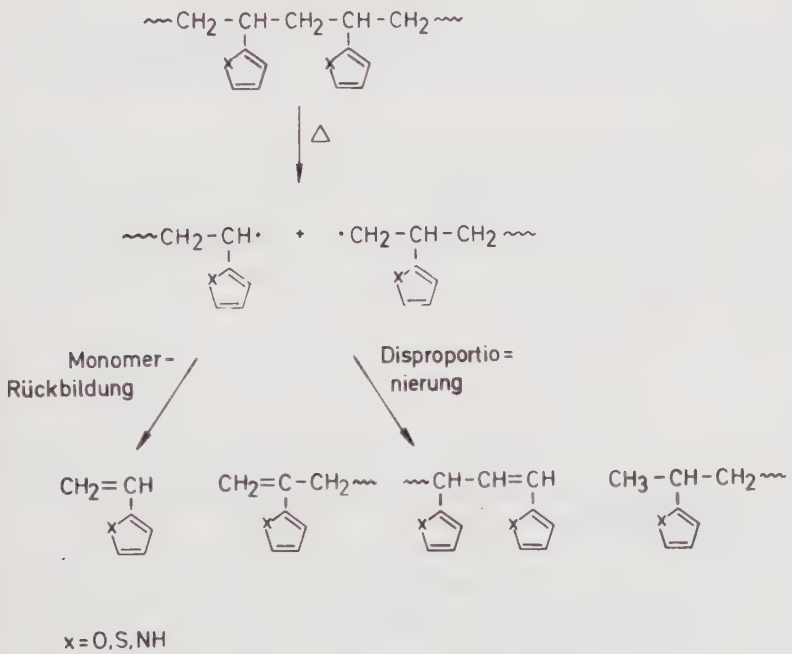
In Tab.20 sind charakteristische Massenzahlen und Bruchstücke der drei Polymeren zusammengefaßt.

Tab. 20: Bruchstück-Tabelle von Poly-2-vinyl-furan (Ia), Poly-2-vinyl-thiophen (IIa) und Poly-2-vinyl-pyrrol (IIIa)

Ia X=O
IIa X=S
IIIa X=NH

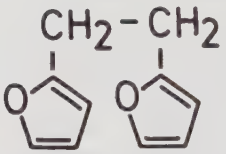
Mz	Bruchstück $^+$	% Ia	% IIa	% IIIa
330	$(M)_3$		10	
282		25		
279				13
283	$(M)_3+1$	7		
220	$(M)_2$		26	
188		27		
186				14
189	$(M)_2+1$	7		
219	$(M)_2-1$		25	
187		15		
185				11
110	M		100	
94		100		
93				100
111	M+1		20	
95		28		
94				26
92	M-1			19
206			25	
174		21		
172				11
162		15		
160				5
124			9	
108		20		
107				33
98			32	
81				23
97			50	
81		34		
80				23
83			8	
68		6		
67				95
66	C_5H_6	8	13	13

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, verlaufen die Abbaureaktionen bei den drei Poly-vinyl-Heterocyclen relativ einheitlich. Bei den hier angewendeten Temperaturen tritt eine Spaltung der C-C-Kette auf. Dabei kommt es bei allen drei Polymeren zu einer bevorzugten Rückbildung der Monomeren im Sinne einer Reißverschluß-Reaktion. Das Molekülion ergibt den Hauptpeak. Außerdem findet man die Massenzahlen der Dimeren und Trimeren mit Intensitäten bis zu 30%. Weiterhin treten bevorzugt Bruchstücke auf, die nach der homolytischen Spaltung durch anschließende Disproportionierung entstehen.



Beim Poly-2-vinyl-furan (Ia) findet man bei der Massenzahl 162 einen Peak mit 15% Intensität. Das zugehörige Bruchstück läßt evtl. interessante Rückschlüsse auf den Polymerisations-

verlauf zu, da es aus einem Teil der C-C-Kette mit Kopf-Kopf-Verknüpfung entstanden sein kann.



Mz 162

Das entsprechende Massensignal beim Poly-2-vinyl-pyrrol (IIIa) hat nur 5% Intensität, beim Poly-2-vinyl-thiophen (IIa) tritt kein entsprechender Peak auf. Damit erweist sich hier die Massenspektroskopie als einfache Methode zur Ermittlung anormaler Verknüpfungen.

Bis zu den Massenzahlen der Molekülionen stimmen die Polymerspektren mit denen der Monomeren weitgehend überein (vgl. Abbildungen 24-26). Bei den Polymeren tritt jedoch geringere Fragmentierung auf, weil in diesem Falle bei 13 eV gearbeitet wurde.

2.5.3. Zerfall der monomeren N-Vinyl-Verbindungen im Massenspektrometer

In den Abb.31-34 sind die Massenspektren der in dieser Arbeit dargestellten N-Vinyl-amide wiedergegeben.

Tab.21 zeigt die charakteristischen Bruchstücke.

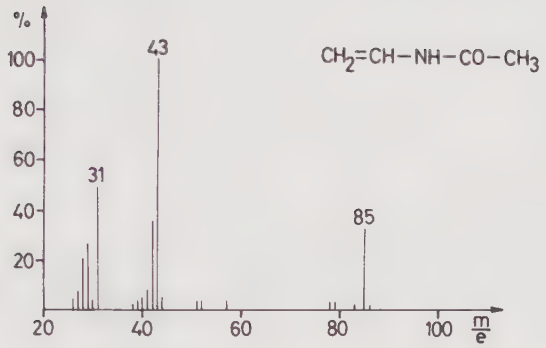


Abb. 31: Massenspektrum von N-Vinyl-acetamid

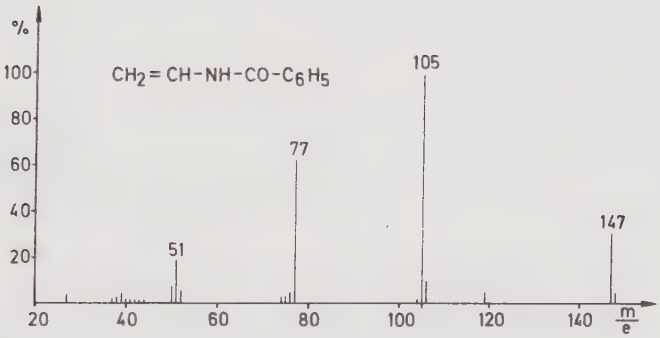


Abb. 32: Massenspektrum von N-Vinyl-benzamid

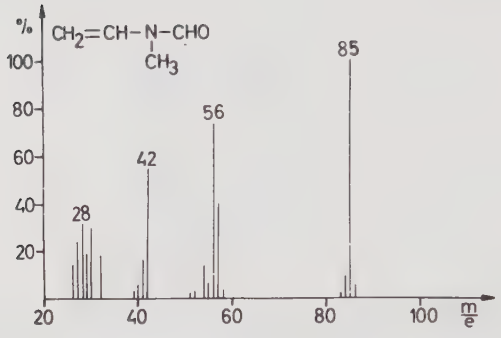


Abb. 33: Massenspektrum von N-Vinyl-N-methyl-formamid

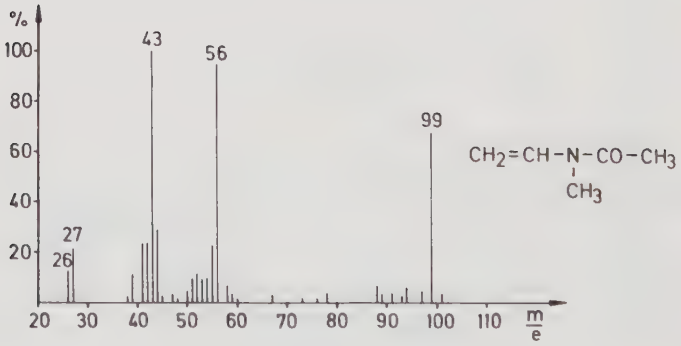
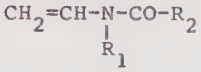


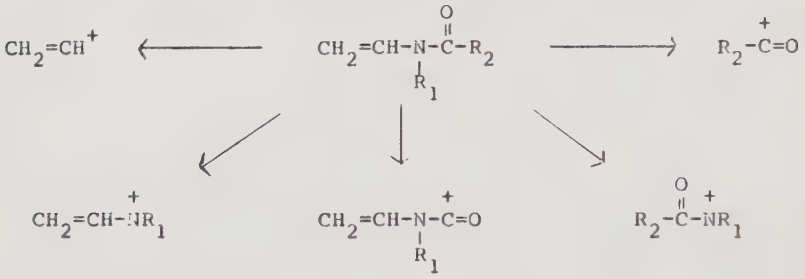
Abb. 34: Massenspektrum von N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Tab. 21: Bruchstück-Tabelle von N-Vinyl-acetamid (VIII), N-Vinyl-benzamid (IX), N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII)



Mz	Bruchstück$^+$	% R_1=H R_2=CH_3	% R_1=H R_2=C_6H_5	% R_1=CH_3 R_2=H	% R_1=CH_3 R_2=CH_3
147	M		31		
105	C_6H_5CO		100		
99	M				67
85	M	33		100	
84	M-1			10	
77	C_6H_5		62		
57	CH_3NCO	3		40	
56				74	94
43	CH_3CO	100			100
42		36			
	NCO			55	
	CH_2=C=O				24
30	HCHO			30	
29	CHO			19	
27	CH=CH_2	7	4	24	22
26	CH=CH	4		14	13

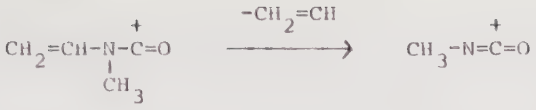
Das folgende Spaltschema zeigt die überwiegenden Fragmentierungs-Reaktionen der N-Vinyl-amide.



Wie die Bruchstück-Tabelle zeigt, ist die Spaltung der CO-N-Bindung bevorzugt, weil sie zu den stabilsten Bruchstücken führt. In allen Fällen, in denen der Acetylrest abgespalten werden kann, tritt der Massenpeak bei Mz=43 mit 100% Intensität auf (vgl.Abb.31 u. 34). Entsprechendes gilt für den Benzoylrest beim N-Vinyl-benzamid (IX) (vgl.Abb.32). Lediglich beim N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) ist das Molekülion stabiler (vgl.Abb.33). Die Massensignale für die Formylgruppe bzw. Formaldehyd treten nur mit 19 bzw. 30% Intensität auf.

Als weiteres Bruchstück der CO-N-Spaltung findet man bei den N-methylierten Monomeren N-Methyl-äthylenimin mit der Massenzahl 56 (vgl.Abb.33 u. 34). Die Bildung des unsubstituierten Äthylenimins aus N-Vinyl-acetamid (XIII) ist nicht eindeutig belegbar, da man den Massenpeak bei 42 (vgl.Abb.31) auch Methylketen und der Isocyanatgruppe zuordnen kann.

Eine Spaltung der $CO-CH_3$-Bindung tritt nicht auf. Lediglich beim N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) wird der Wasserstoff der Formylgruppe abgelöst. Das dabei entstandene Bruchstück kann durch Abspaltung der Vinylgruppe in Methyl-isocyanat übergehen.



Mz 84 Mz 57

Das Bruchstück mit Mz=57 wird dementsprechend nur im Spektrum des N-Vinyl-N-methyl-formamids gefunden.

Die Spaltung der N-Vinyl-Bindung, welche zur Bildung des Vinyl-Kations mit Mz=27 führt, findet in merklichem Ausmaß nur bei den N-methylierten Monomeren statt (XII:24% und XIII:22% Intensität).

Das Massenspektrum des N-Vinyl-benzamids ist darüber hinaus durch den typischen Aromatenzerfall gekennzeichnet, der durch metastabile Ionen belegt wurde.

Mz 105 Mz 77 Mz 51

Die Fragmentierungs-Reaktionen des N-Vinyl-methylurethans (X) verlaufen in einigen Punkten anders als die der N-Vinyl-amide. Abb.35 zeigt das Massenspektrum, Tab.22 die Bruchstücke des Monomeren.

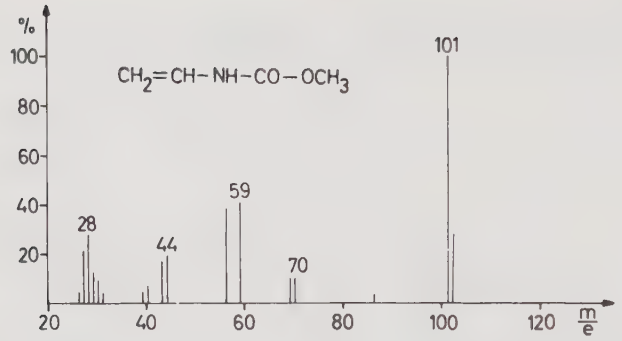


Abb. 35: Massenspektrum von N-Vinyl-methylurethan

Tab. 22: Bruchstück-Tabelle von N-Vinyl-methylurethan (X)

$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$

Mz	Bruchstück$^+$	%
102	M+1	29
101	M	100
70	$CH_2=CH-NH-CO$	10
69	$CH_2=CH-NCO$	10
59	CH_3-O-CO	41
44	CO_2	20
43	HNCO	18
27	$CH_2=CH$	22
26	CH=CH	5

Beim N-Vinyl-methylurethan (X) stellt der Molekülionenpeak mit 100% Intensität das Hauptsignal dar. Der Bindungsbruch erfolgt wie bei den Amiden bevorzugt an der N-CO-Bindung, wobei das Acyloxy-Bruchstück mit 41% Intensität entsteht. Die-

ses wiederum kann leicht CO_2 abspalten. Ein Äthylenimin-Bruchstück wird nicht gefunden.

Im Gegensatz zu den Amiden VIII, IX und XIII bildet das Urethan das Fragment $CH_2=CH-NH-\overset{+}{C}O$, welches durch Spaltung der $CO-OCH_3$-Bindung entsteht. Ein weiteres, bei den Amiden nicht auftretendes Bruchstück mit der Massenzahl 69 ist Vinyl-isocyanat, welches durch Abspaltung von Methanol gebildet wird, eine Reaktion, die auch thermisch leicht verläuft.

2.5.4. Abbaureaktionen der polymeren N-Vinyl-Verbindungen

Es wurden die Zerfallsreaktionen von Poly-N-vinyl-N-methyl-formamid (XIIa), Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid (XIIIa) und Poly-N-vinyl-methylurethan (Xa) untersucht. In den Abbildungen 36 und 37 sind die Massenspektren der Poly-amide mit Angabe der jeweiligen Pyrolysetemperatur zusammengefaßt.

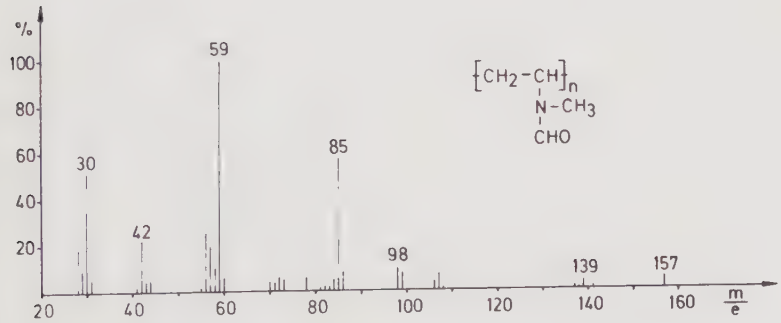


Abb. 36: Massenspektrum von Poly-N-vinyl-N-methyl-formamid bei 380°C

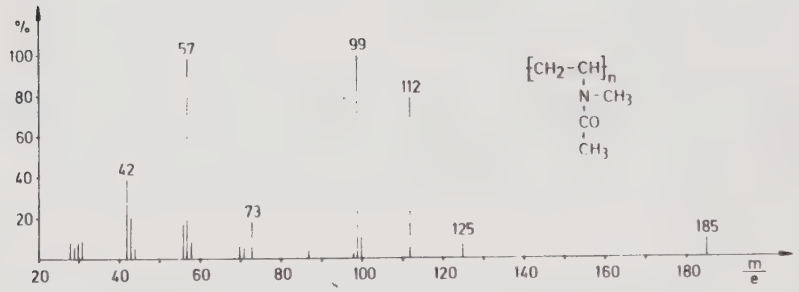
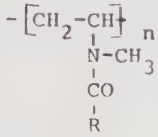
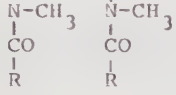
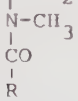
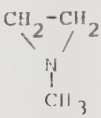


Abb. 37: Massenspektrum von Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid bei 300°C

Tab.23 zeigt die Bruchstücke der Polymeren.

Tab. 23: Bruchstück-Tabelle von Poly-N-vinyl-N-methyl-formamid (XII) und Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid (XIII)



Mz	Bruchstück$^+$	R=H %	R=CH_3 %
185			9
139		5	
112			78
98		10	
99	M		100
85		57	
87			8
72		6	
73	CH_3-CO-NHCH_3		18
59	H-CO-NHCH_3	100	
58	H-CO-N-CH_3	10	
57		19	98
43	CH_3CO		20
42	NCO	23	
	CH_2=C=O		39
30	HCHO	59	
29	CHO	9	

Beim thermischen Abbau der N-Vinyl-amide tritt Rückspaltung zu den Monomeren ein, wobei diese im Falle des Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamids (XIIIa) die Hauptreaktion darstellt. Außerdem werden Disproportionierungs-Produkte gefunden, welche sich nach der Kettenspaltung bilden (XIIa: Mz 139, Mz 98, Mz 87; XIIIa: Mz 185, Mz 112, Mz 72).

Die Bruchstücke unterhalb der Monomerpeaks stimmen nur in geringem Maße mit denen der Monomerspektren überein, was zum Teil auf die unterschiedliche thermische Energie der Polymeren zurückzuführen ist.

Die Bildung des Acetyl-Bruchstückes erfolgt beim Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid (XIIIa) in geringerem Maße (20%) als beim Monomeren (100%).

Bei den Massenzahlen 73, 59 und 58 findet man Signale, die in den Monomerspektren nicht vorkommen. Sie sind N-Methyl-acetamid bzw. N-Methyl-formamid zuzuordnen und entstehen wahrscheinlich aus den Disproportionierungs-Produkten.

Das Poly-N-vinyl-methylurethan (Xa) zeigt grundsätzlich andere Abbaureaktionen als die Amide. In Abb.38 ist das Massenspektrum des Polymeren dargestellt, Tab.24 gibt die Bruchstücke wieder.

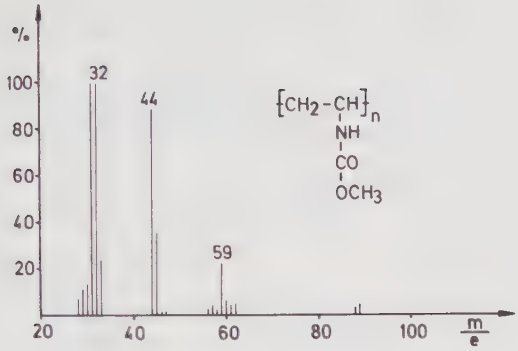
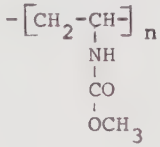


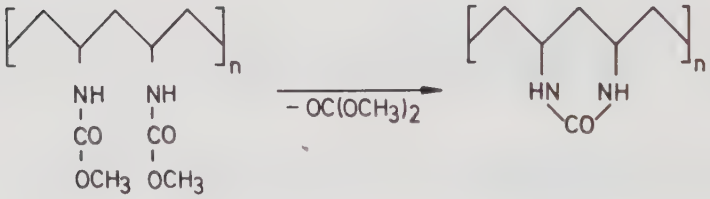
Abb. 38: Massenspektrum von Poly-N-vinyl-methylurethan bei 280°C

Tab. 24: Bruchstück-Tabelle von Poly-N-vinyl-methylurethan (Xa)



Mz	Bruchstück$^+$	%
90	CH_3-O-CO-O-CH_3	4
59	CH_3-O-CO	22
44	CO_2	88
32	CH_3OH	100
31	CH_3O	100

Beim Poly-N-vinyl-methylurethan findet keine Rückbildung zum Monomeren statt. Auch Bruchstücke einer C-C-Kettenspaltung und Disproportionierungs-Produkte werden nicht gefunden. Es tritt lediglich Seitenkettenspaltung auf. Diese ist möglicherweise durch Ausbildung eines Ringsystems bevorzugt.



Bei dieser Reaktion werden CH_3-O-CO^+ und CH_3O^+ abgespalten. Das Auftreten des Bruchstücks mit der Massenzahl 90 spricht ebenfalls für die Ringschlußreaktion.

3. Experimenteller Teil

3.1. Synthese der Monomeren

3.1.1. Darstellung von 2-Vinyl-furan (I), 2-Vinyl-thiophen (II) und 2-Vinyl-pyrrol (III)

2-Vinyl-furan (I)

Das Monomere wurde nach der Vorschrift von Andreeva und Koton [25] dargestellt.

50g (0,36 Mol) Furyl-acrylsäure wurden mit 20g Cu-Pulver und 1g Phenyl-ß-naphthylamin vermischt und bei 250°C decarboxyliert. Das in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangene Produkt wurde destilliert.

Ausbeute: 13,3g (39% d.Th.)
Lit.: 50%
Sdp.: 98°C
Lit.: 96-97°C/764 mm
n_D^{25} : 1,4991
Lit.: 1,4994

2-Vinyl-thiophen (II)

Die Substanz wurde nach W.S.Emerson und T.M.Patrick [30] synthetisiert.

Ein Gemisch von 269,6g (3,2 Mol) Thiophen, 141g (3,2 Mol) Paraldehyd und 240 ml konzentrierter Salzsäure wurden auf ca. 10°C abgekühlt und 1/2 h Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch wurde anschließend auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde in 253g (3,2 Mol) Pyridin gegeben. Das Produkt wurde fraktioniert destilliert und die höher siedenden Anteile mit Lis/Salzsäure behandelt. Nach Waschen mit verdünntem Ammoniak und Trocknen wurde erneut fraktioniert. Das Vinylthiophen enthielt jedoch noch immer eine ca. 5°C niedriger siedende Substanz, so daß mehrmals über eine Drehbandkolonne

destilliert werden mußte. Die Ausbeute war dementsprechend niedrig.

Ausbeute: 28g (9,5% d.Th.)
Lit.: 50%
Sdp.: 64-65°C/48mm
Lit.: 65-67°C/50mm

2-Vinyl-pyrrol (III)

Das Monomere wurde nach A.Jones und J.A.Lindner [34] dargestellt.

Zu 68g (1 Mol) Natrium-äthylat in 500 ml Äther wurden 326g (1 Mol) Triphenylmethyl-phosphonium-bromid gegeben. Dazu wurden 95g (1 Mol) Pyrrol-2-aldehyd in 30 ml Äther getropft. Das Gemisch wurde gekocht und mehrere Stunden gerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde 2-Vinyl-pyrrol fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 37,2g (40% d.Th.)
Lit.: 50%
Sdp.: 62-64°C/12mm
Lit.: 60-63°C/10mm
n_D^{24}: 1,5690

3.1.2. Darstellung von 5-Vinyl-tetrazolen

5-Vinyl-tetrazol (IV)

Nach C.Arnold und D.N.Thatcher [37] wurde die Substanz aus 5-(ß-Chloräthyl)-tetrazol synthetisiert. Dieses bildet sich, wenn man Aluminiumchlorid, Natriumazid und 3-Chlor-propionitril, suspendiert in Tetrahydrofuran, 24 Stunden am Rückfluß kocht und anschließend mit Salzsäure behandelt. Nach der Aufarbeitung wurde die Substanz aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert.

10g (0,075 Mol) 5-(ß-Chloräthyl)-tetrazol und 6g (0,015 Mol) Natriumhydroxid, mit Inhibitorzusatz in Wasser gelöst, wurden gekocht und anschließend mit Salzsäure angesäuert. Nach Extraktion mit Essigester und Abziehen des Lösungsmittels wurde das 5-Vinyl-tetrazol isoliert und aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5g (65% d.Th.)
Lit.: 70%
Schmp.: 126-127°C
Lit.: 126-127°C

5-Vinyl-tetrazol-kalium (V)

1g (0,01 Mol) 5-Vinyl-tetrazol (IV) wurde in 10 ml trockenem Methanol gelöst und dazu eine methanolische Lösung von 1,17g (0,01 Mol) Kalium-t-butylat getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich schwach. Es wurde noch 2 h gerührt und danach das Methanol abgezogen. Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbter, stark hygroskopischer Rückstand. Auf eine weitere Reinigung wurde wegen der ungünstigen Löslichkeit verzichtet, da der Reinheitsgrad für spektroskopische Zwecke ausreichte.

Ausbeute: 1,3g (95% d.Th.)
Schmp.: 250°C Z
Schwer löslich: Alkohole, Äther, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigester
Analyse: $C_3H_3KN_4$ (134,2)

ber.:	26,85% C	2,25% H	41,76% N
gef.:	22,82% C	2,82% H	41,28% N

1-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VI) und 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VII)

3,5g (0,063 Mol) Kaliumhydroxid wurden in 50 ml trockenem Methanol gelöst und 6g (0,063 Mol) 5-Vinyl-tetrazol (IV), gelöst

in 50 ml Methanol, dazugetropft. Nach 2 h Rühren wurde eine Lösung von 16,8g (0,125 Mol) Methyljodid in 50 ml Methanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben Kaliumjodid-Kristalle und eine rot gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück. Das Gemisch wurde mehrmals mit Äther und Chloroform extrahiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel blieb ein rötlich gefärbtes Öl zurück, welches auf Grund spektroskopischer Daten als ein Gemisch der beiden isomeren 5-Vinyl-methyl-tetrazole identifiziert wurde.

Ausbeute: 6g (87% d.Th.)

Das Isomerengemisch konnte auf destillativem Wege getrennt werden.

2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VII)

Ausbeute: 2g (29% d.Th.)
Sdp.: 50°C/4mm
n_D^{20}: 1,4849

Analyse: $C_4H_6N_4$ (110,12)

ber.:	43,64% C	5,49% H	50,88% N
gef.:	43,27% C	5,70% H	50,96% N

1-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VI)

Ausbeute: 2,7g (39% d.Th.)
Sdp.: 84°C/0,1mm
$n_D^{19,5}$: 1,5053

Analyse: $C_4H_6N_4$ (110,12)

ber.:	43,64% C	5,49% H	50,88% N
gef.:	43,73% C	5,55% H	51,04% N

Löslich: Äther, Chloroform, Alkohole, Petroläther
Schwer löslich: Wasser

3.1.3. Darstellung von N-Vinyl-amiden, N-Vinyl-methylurethan und N-Vinyl-N', N'-dimethyl-harnstoff

Die im folgenden beschriebenen vier N-Vinyl-Verbindungen wurden nach G.Welzel [38] dargestellt.

N-Vinyl-acetamid (VIII)

Aus 4,85g (0,24 Mol) Magnesium und 34,2g (0,24 Mol) Methyljodid in Äther wurde die Grignard-Verbindung hergestellt und mit 9,4g (0,135 Mol) Vinyl-isocyanat umgesetzt. Nach Zersetzung mit Ammoniumchlorid/Eis und weiterer Aufarbeitung wurde eine kristalline Substanz isoliert, die sich durch Sublimation reinigen ließ.

Ausbeute: 4,8g (41,7% d.Th.)
Lit.: 61%
Schmp.: 53-54°C
Lit.: 54-55°C

N-Vinyl-benzamid (IX)

Das Monomere wurde aus 2,74g (0,112 Mol) Magnesium, 17,65g (0,112 Mol) Brombenzol und 5,18g (0,075 Mol) Vinyl-isocyanat in Tetrahydrofuran analog zum N-Vinyl-acetamid (VIII) dargestellt. Die Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,2g (56,5% d.Th.)
Lit.: 63,5%
Schmp.: 103°C
Lit.: 104°C

N-Vinyl-methylurethan (X)

Zu 6,4g (0,2 Mol) abs. Methanol wurden 6,9 g (0,1 Mol) Vinyl-isocyanat in Benzol getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt isoliert und durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 8,8g (79% d.Th.)
Lit.: 64%
Schmp.: 48°C
Lit.: 49°C

N-Vinyl-N',N'-dimethyl-harnstoff (XI)

In eine mit Methanol/Eis gekühlte Lösung von 5g (0,11 Mol) Dimethylamin in 50 ml Petroläther wurde eine Lösung von 6,9g (0,1 Mol) Vinyl-isocyanat in Petroläther getropft. Das Monomere fiel aus dem Reaktionsgemisch aus.

Ausbeute: 10,2g (89,5% d.Th.)
Schmp.: 94-96°C
Lit.: 92-93°C

3.1.4. Darstellung von bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen

Bei der Darstellung der bor- und zinnorganischen Monomeren wurde in Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Bis-(N -Vinylamido)-borane

Zur Darstellung der Bor-Verbindungen wurden Bortribromid, Phenyl-bordibromid, Diphenyl-borbromid und Bortriphenyl jeweils im Molverhältnis 2:1 mit Vinyl-isocyanat umgesetzt. Die Bor-Halogen-Verbindungen wurden in Petroläther (Sdp.40-60°C), Bortriphenyl in Toluol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von Vinyl-isocyanat in Petroläther (bzw. Toluol)

zugetropft. In den ersten drei Fällen fiel das Reaktionsprodukt sofort aus, bei Verwendung von Bortriphenyl nach Einengen der Lösung. Die Substanzen wurden abgefrittet, mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur einen Tag lang getrocknet.

Die einzelnen Ansätze sind im folgenden angegeben. Die Analysen der Verbindungen bereiteten Schwierigkeiten wegen hoher Verbrennungsrückstände, so daß in den meisten Fällen nur die Bor-Werte angegeben sind.

XIV:
7,3g (0,0286 Mol) Bortribromid in 60 ml Petroläther
4g (0,058 Mol) Vinyl-isocyanat in 40 ml Petroläther

Ausbeute: 10,5g (92,9% d.Th.)
Schmp.: 80°C Z
Analyse: $C_6H_6BBr_3N_2O_2$ (388,7)

ber.:	18,54% C	1,56% H	2,80% B	61,67% Br	7,21% N
gef.:	17,09% C	2,30% H	2,86% B	59,88% Br	7,23% N

unter Zersetzung löslich: Wasser, Alkohole, N,N-Dimethyl-formamid, Tetrahydrofuran, Acetonitril
schwer löslich: Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff

XV:
10,8g(0,044 Mol) Phenyl-bordibromid in 80 ml Petroläther
6,2g(0,09 Mol) Vinyl-isocyanat in 40 ml Petroläther

Ausbeute: 15,1g (89,4% d.Th.)
Schmp.: 85°C Z
Analyse: $C_{12}H_{11}BBr_2N_2O_2$ (385,9)
ber.: 2,81% B
gef.: 2,95% B

unter Zersetzung löslich: Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Acetonitril
schwer löslich: Benzol, Chloroform

XVI:
10,7g (0,0435 Mol) Diphenyl-borbromid in 80 ml Petroläther
6,2g (0,09 Mol) Vinyl-isocyanat in 40 ml Petroläther

Ausbeute: 15,2g (91,1% d.Th.)
Schmp.: 100°C Z
Analyse: $C_{18}H_{16}BBrN_2O_2$ (383,1)
ber.: 2,84% B
gef.: 2,78% B

unter Zersetzung löslich: Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril
schwer löslich: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff

XVII:
16,5g (0,139 Mol) Bortriphenyl in 80 ml Toluol
9,7g (0,139 Mol) Vinyl-isocyanat in 80 ml Toluol

Ausbeute: 23,1g (89% d.Th.)
Schmp.: 143-145°C
Analyse: $C_{24}H_{21}BN_2O_2$ (380,3)
ber.: 2,84% B
gef.: 3,26% B

unter Zersetzung löslich: Tetrahydrofuran
mäßig löslich: Benzol, Toluol, Chloroform
schwer löslich: Acetonitril

N-Vinyl-N-tributylstannyl-N',N'-dimethyl-harnstoff (XVIII)
19,6g (0,1 Mol) Dimethylamino-tributyl-stannan wurden in 80 ml Petroläther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 7,6g

(0,11 Mol) Vinyl-isocyanat zugetropft. Nach dem Einengen der Lösung blieb eine gelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Diese wurde fraktioniert destilliert. Dabei zersetzte sich die Substanz merklich. Es wurden in einem Siedebereich von 35-70°C bei 10^{-3}mm mehrere Fraktionen aufgefangen.

löslich: Äther, Chloroform, Benzol, Acetonitril

3.1.5. Methanolyse der bor- und zinnorganischen N-Vinyl-Verbindungen

Identifizierung des Acetaldehyds

Die vier Bis-(N-Vinylamido)-borane und der N-Vinyl-N-tributylstannyl-N',N'-dimethyl-harnstoff wurden nach der folgenden Vorschrift mit Methanol und Säure zersetzt:

In den Siedekolben einer Destillationsapparatur wurden 0,005 Mol der jeweiligen Verbindung gegeben; die Vorlage wurde mit einer Lösung von 0,01 Mol 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 80 ml 30%iger Perchlorsäure beschickt. Durch die Apparatur wurde während der Reaktion ein schwacher Stickstoffstrom geleitet. In den Kolben wurde unter Eiskühlung Methanol in großem Überschuß getropft. Die Reaktionen erfolgten sehr heftig unter Dunkelfärbung der Reaktionsgemische. Nach dem Methanol wurde ein Überschuß von 30%iger Perchlorsäure zugetropft und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei wurde der Acetaldehyd in die Vorlage übergetrieben und bildete dort das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, welches als orangegelber Niederschlag ausfiel. Dieses wurde durch Schmelzpunkt und Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert. Die Reaktionen verliefen nicht quantitativ.

Identifizierung des Borsäure-trimethylesters

Jeweils 0,1 Mol der Bor-Verbindungen XIV, XV und XVI wurden unter Eiskühlung mit dem 10fachen Überschuß Methanol umgesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der flüssige Anteil über eine Drehbandkolonne destilliert. Bei 50-53°C ging ein Gemisch von Borsäure-trimethylester und Methanol über. Dieses wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe (75%ige methanolische Lösung von Borsäure-trimethylester) identifiziert.

3.2. Spektroskopische Untersuchung der Monomeren

3.2.1. IR-Spektren

Die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord Modell 137 aufgenommen. Zur genauen Bestimmung der Absorptionsfrequenzen wurden die Monomeren außerdem mit dem Spektrometer 221 von Perkin-Elmer gemessen +). Die Substanzen wurden als Film, in Lösung oder als KBr-Pressling aufgenommen. Die Spektren wurden gegen die Absorptionsbanden des Polystyrols geeicht. Die Werte sind in den Tab.4 und 8 zusammengefaßt.

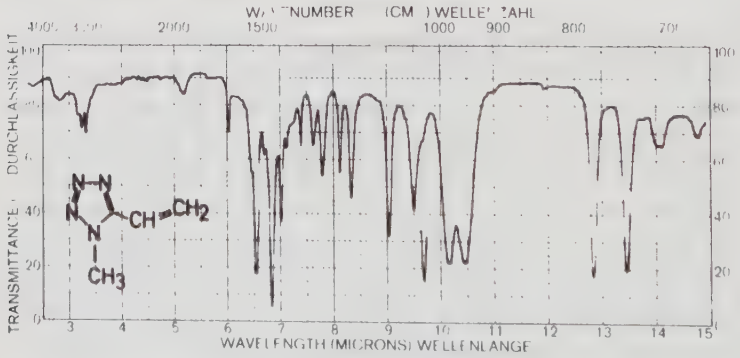


Abb. 39: IR-Spektrum von 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VI)

+) Herrn Prof.Dr.H.Böhme und Herrn Prof.Dr.S.Ebel danke ich für die Aufnahme der gespreizten IR-Spektren und der NMR-Spektren im Inst. f. Pharmazeutische-u. Lebensmittel-Chemie.

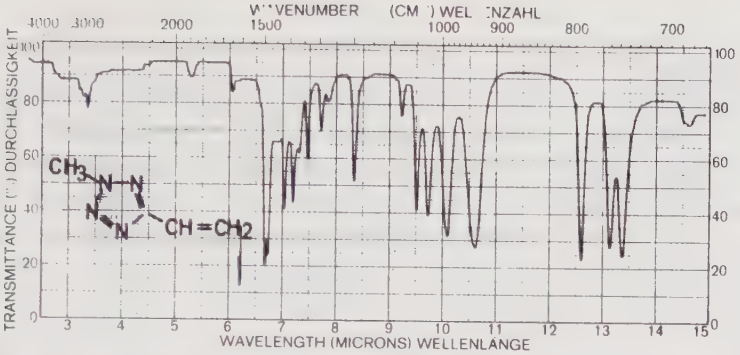


Abb. 40: IR-Spektrum von 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VII)

3.2.2. UV-Spektren

Für die Aufnahme der UV-Spektren wurde das Spektrophotometer DMR 21 der Firma Carl Zeiss verwendet. Die Monomeren wurden in Methanol (Uvasol ® der Firma Merck) gelöst.

Tab. 25: UV-Daten von N-Vinyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung	λ_{max} [nm]	ε_{max}
VIII	$CH_2=CH-NH-CO-CH_3$	266	16,9
X	$CH_2=CH-NH-CO-OCH_3$	267	43,0
XII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CHO$	273	673
XIII	$CH_2=CH-N(CH_3)-CO-CH_3$	271	592

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Analytical NMR-Spectrometer A-60-A von Varian assoc., Palo Alto, Calif., aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde bei den Vinyl-Heterocyclen Tetradeuteromethanol, bei den N-Vinyl-Verbindungen Deutero-chloroform verwendet. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die Werte sind in den Tab.6,7,9 und 10 zusammengefaßt. Einige NMR-Spektren sind im folgenden abgebildet.

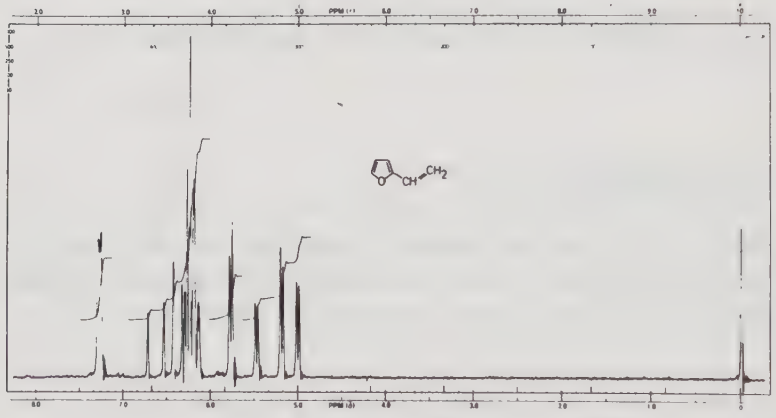


Abb. 41: NMR-Spektrum von 2-Vinyl-furan (I)

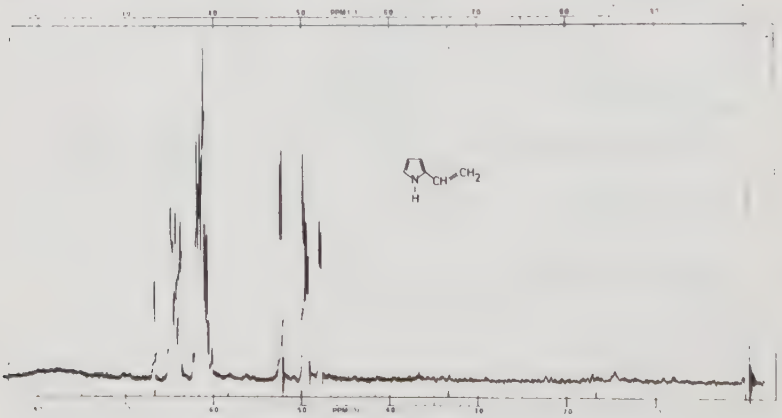


Abb. 42: NMR-Spektrum von 2-Vinyl-pyrrol (II)

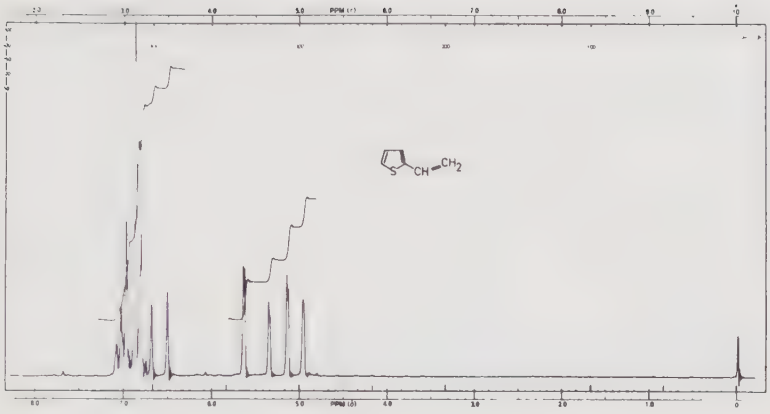


Abb. 43: NMR-Spektrum von 2-Vinyl-thiophen (III)

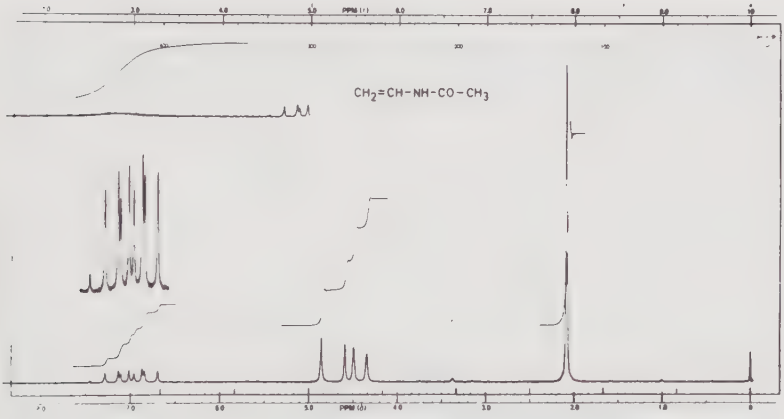


Abb. 44: NMR-Spektrum von N-Vinyl-acetamid (VIII)

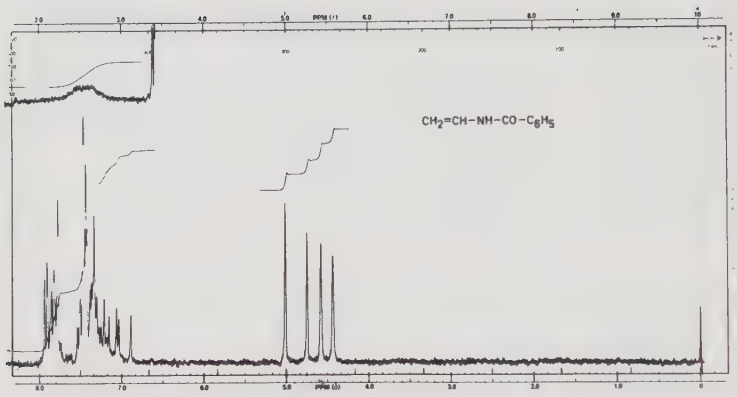


Abb. 45: NMR-Spektrum von N-Vinyl-benzamid (IX)

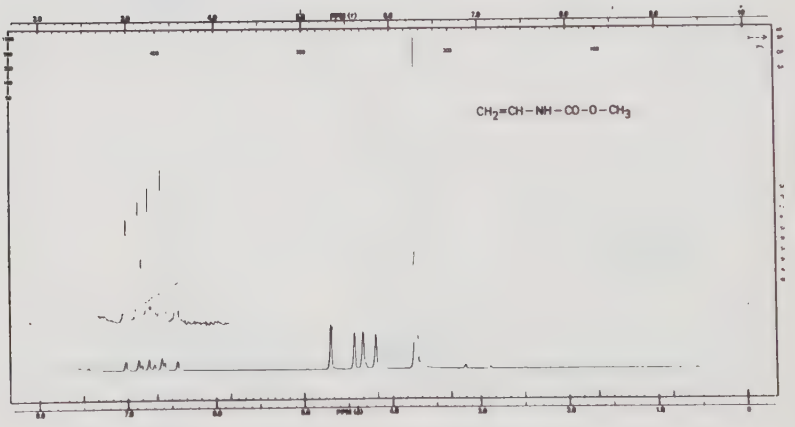


Abb. 46: NMR-Spektrum von N-Vinyl-methylurethan (X)

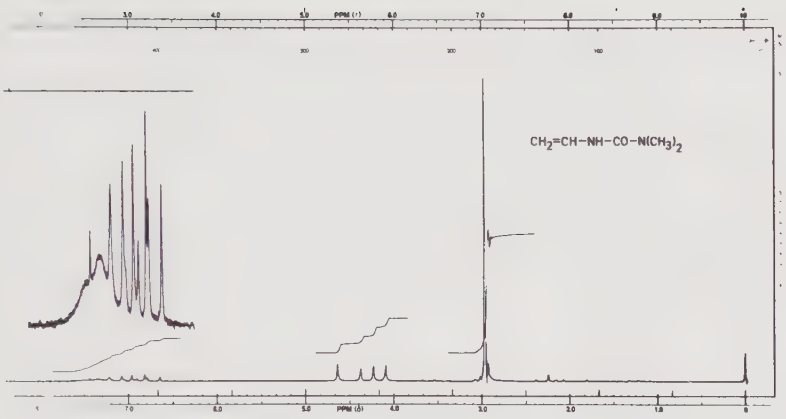


Abb. 47: NMR-Spektrum von N-Vinyl-N',N'-dimethyl-harnstoff (XI)

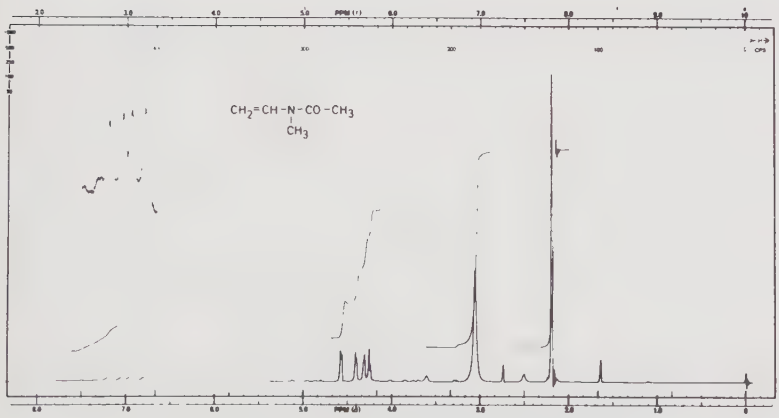


Abb. 48: NMR-Spektrum von N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII)

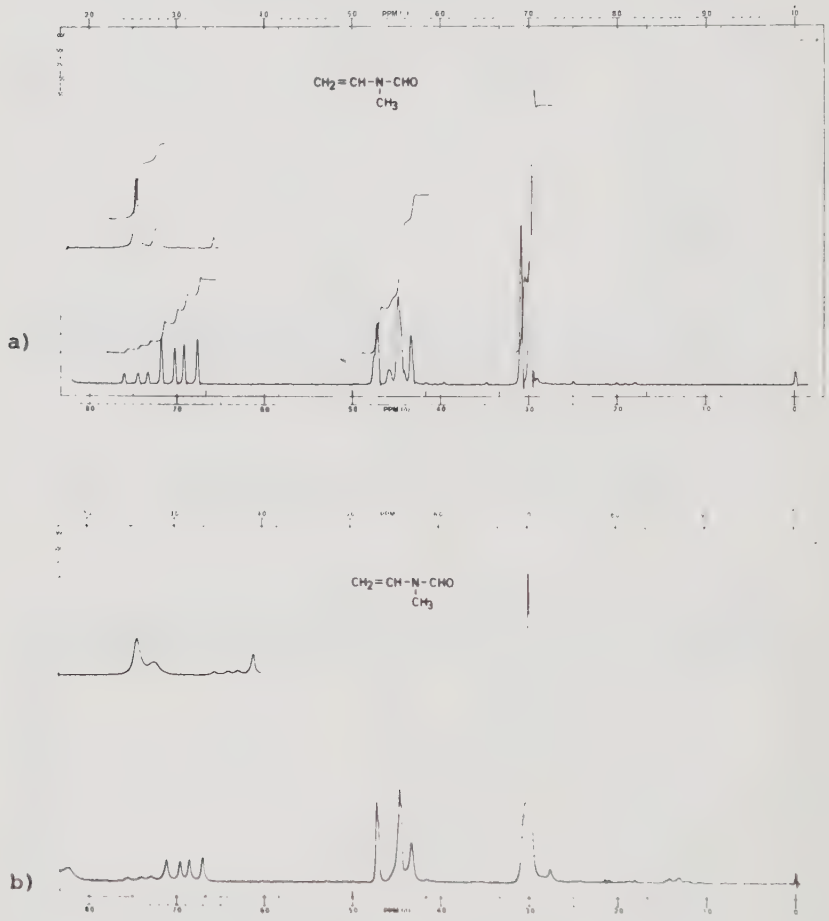


Abb. 49: NMR-Spektren von N-Vinyl-N-methyl-formamid (XII) (ohne Lösungsmittel)
a) bei 40°C
b) bei 78°C

3.2.4. Massenspektren

Die massenspektroskopischen Messungen erfolgten mit einem Atlas Ch-4-Spektrometer [+]. Die Monomeren wurden bei einer Betriebstemperatur von 40°C und bei 70 eV gemessen. Die Polymeren wurden direkt in der Schleuse in einem Graphittiegel pyrolysiert und bei 13 eV gemessen. Die Pyrolyse-Temperaturen sind bei der Diskussion der Massenspektren angegeben (vgl. 2.5.2. und 2.5.4.).

3.3. Polymerisation der Monomeren

3.3.1. Radikalische Polymerisation von Vinyl-Heterocyclen

Darstellung von Poly-2-vinyl-furan (Ia)

2,52g (0,027 Mol) 2-Vinyl-furan (I) wurden mit 0,5 Mol % (0,022g, $1{,}34.10^{-3}$ Mol) AIBN versetzt und in Substanz unter Stickstoffatmosphäre 28 Stunden polymerisiert. Das Polymere wurde in Petroläther ausgefällt und dreimal aus Chloroform/Petroläther umgefällt. Es wurde im Vakuum bei 60°C 3 Tage lang getrocknet.

Ausbeute: 0,303g (15,6% d.Th.)
$T_{Erw.}$: 125°C

löslich: Chloroform
schwer löslich: Äther, Petroläther

Darstellung von Poly-5-vinyl-tetrazol (IVa)

0,32g (0,033 Mol) 5-Vinyl-tetrazol wurden in einem Schlenkgefäß in Dioxan gelöst und mit 0,5 Mol % (0,0029g, $1{,}77.10^{-4}$ Mol)

+) Herrn Prof.Dr.C.Dimroth und Herrn Prof.dr.J.Lorberth danke ich für die Aufnahme der Massenspektren im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg.

AIBN versetzt. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und bei 60°C 24 Stunden polymerisiert. Das Polymere fiel während der Reaktion aus. Es wurde nach Abbruch der Polymerisation abzentrifugiert und in einem Methanol/Aceton 1:1 Gemisch gelöst. Das Polymere ließ sich in Äther ausfällen. Zur Reinigung wurde dreimal umgefällt und dann 60 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 0,256g (78% d.Th.)

$T_{Erw.}$: 214°C

$[\eta] = 38 \frac{10\ ml}{g}$ (1mLiBr in DMF, 25°C ± 0,1°C)

Analyse: $(C_3H_4N_4)_n$

ber.:	37,50% C	4,16% H	58,33% N
gef.:	33,70% C	5,13% H	50,60% N

Die Analyse ließ sich auch durch mehrmaliges Umfällen nicht verbessern, so daß vermutet werden muß, daß beim Trocknen des Polymeren Abbaureaktionen auftraten.

löslich: N,N-Dimethyl-formamid, Aceton/Methanol 1:1
schwer löslich: Alkohole, Chloroform, Äther

Darstellung von Poly-2-Methyl-5-vinyl-tetrazol (VIIa)

0,14g (0,013 Mol) des Monomeren wurden mit 0,5 Mol % (0,0013g, $7{,}9.10^{-5}$ Mol) AIBN versetzt und in Substanz unter Stickstoff bei 60°C 24 Stunden polymerisiert. Das Polymere wurde dreimal aus Chloroform/Äther umgefällt und bei 60°C im Vakuum 50 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 0,126g (97% d.Th.)

$T_{Erw.}$: 130-145°C

$[\eta] = 21 \frac{10\ ml}{g}$ (Chloroform, 25°C ± 0,1°C)

Analyse: $(C_4H_6N_4)_n$

ber.:	43,64% C	5,49% H	50,88% N
gef.:	42,90% C	5,60% H	49,90% N

löslich: Chloroform
schwer löslich: Methanol, Äther, Petroläther

3.3.2. Viskosimetrische Messungen an 5-Vinyl-tetrazolen

Die Viskositäts-Messungen wurden mit einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt, bei dem zwischen Vorratsgefäß und Meßkapillare eine Fritte eingeblasen war. Auf diese Weise wurden alle Lösungen direkt vor der Messung nochmals filtriert. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25°C ± 0,1°C durchgeführt. Bei Poly-2-methyl-5-vinyl-tetrazol wurde als Lösungsmittel Chloroform verwendet. Poly-5-vinyl-tetrazol wurde sowohl in N,N-Dimethyl-formamid (DMF) als auch in Aceton/Methanol 1:1 gemessen. Wegen des Polyelektrolyt-Verhaltens des Polymeren erfolgte eine dritte Messung in 0,1 m LiBr-Lösung in N,N-Dimethyl-formamid. Tab.26 zeigt die Meßergebnisse.

Tab. 26: Viskositäts-Messungen an Poly-5-vinyl-tetrazol und Poly-2-methyl-5-vinyl-tetrazol

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	c [g/10ml]	η spez	ηspez/c [10ml/g]	$[\eta]$ [10ml/g]
IVa	Poly-5-vinyl-tetrazol	DMF	0,0762	1,818	23,87	
			0,0677	1,621	23,94	
			0,0554	1,338	24,14	
			0,0381	0,963	25,29	
			0,0254	0,704	27,72	
		Aceton Methanol 1:1	0,0638	1,689	26,48	
			0,0558	1,499	26,84	
			0,0447	1,234	27,63	
			0,0319	0,931	29,18	
			0,0235	0,731	31,08	
		0,1m LiBr in DMF	0,0500	4,950	79,0	
			0,0364	3,667	73,3	
			0,0286	2,855	65,0	38,0
			0,0210	2,227	58,3	
			0,0138	1,735	53,3	

Fortsetzung Tab. 26:

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	c [g/10ml]	η_{spez}	$\eta_{spez/c}$ [10ml/g]	$[\eta]$ [10ml/g]
VIIa	Poly-2-methyl-5-vinyl-tetrazol	$CHCl_3$	0,0588	1,881	32,0	21,0
			0,0529	1,641	31,02	
			0,0441	1,294	29,35	
			0,0331	0,903	27,31	
			0,0252	0,651	25,83	

3.3.3. Ermittlung der Polymerisations-Geschwindigkeit (v_p) von Vinyl-Heterocyclen

Die Vinyl-Heterocyclen wurden unter folgenden Standard-Bedingungen polymerisiert:

1. Polymerisation in Substanz
2. Polymerisation in Stickstoffatmosphäre
3. Initiator-Konzentration: 0,5 Mol % AIBN
4. Polymerisations-Temperatur: 60°C ± 0,02°C
5. Umsätze: 5-15%

Die Polymerisation erfolgte in Dilatometern, deren genaues Volumen durch Eichung ermittelt wurde. Es wurden modifizierte Dilatometer nach Schulz, Henrici und Olivé [59] mit 1-3 ml Inhalt und eingeschliffenen, graduierten Kapillaren von 0,05 - 0,1 ml verwendet.

Sämtliche Monomeren wurden kurz vor der Polymerisation frisch destilliert. Vor dem Einfüllen in die Dilatometer wurden sie mehrmals entgast. Während der Polymerisation wurde die Volumenkontraktion in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Nach Abbruch der Reaktion wurden die Polymeren ausgefällt und die Umsätze gravimetrisch bestimmt. Poly-2-vinyl-furan (Ia), Poly-2-vinyl-thiophen (IIa) und Poly-2-vinyl-pyrrol (IIIa) wurden in Petroläther, Poly-2-methyl-5-vinyl-tetrazol (VIIa) in Äther

ausgefällt. Das Verhältnis der Kontraktion zum Umsatz wurde aus den Endkontraktionen und den Endumsätzen bestimmt. In den folgenden Tabellen sind die Kontraktionen und die Abnahme der Monomer-Konzentration (in Mol/l) mit der Zeit angegeben.

Tab. 27: Polymerisation von 2-Vinyl-furan

Zeit [min]	Kontr. 10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l] +)
10	0,05	0,0075
15	0,12	0,081
20	0,16	0,0241
25	0,21	0,0315
30	0,25	0,0376
40	0,32	0,0481
50	0,38	0,0572
60	0,45	0,0677
70	0,53	0,0797
80	0,58	0,0873
90	0,65	0,0978
100	0,72	0,108
110	0,76	0,114
121	0,86	0,129
131	0,95	0,143
140	0,97	0,146
150	1,04	0,156
160	1,11	0,167
170	1,15	0,173
182	1,24	0,187

Dil. Vol: 2,164 ml

Monomer Einwaage: 1,934g

Polymer-Ausbeute: 0,038g

$v_p = 1{,}63 \quad 10^{-5} \frac{Mol}{l\ s}$

$k_p = 7{,}84 \quad 10^{-6} \left(\frac{l}{Mol}\right)^{1/2} s^{-1}$

+) $[M_o]$: Monomer-Konzentration zur Zeit t_o

$[M_t]$: Monomer-Konzentration zur Zeit t

Tab. 28:

Polymerisation von 2-Vinylthiophen

Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
22	0,20	0,0563
30	0,27	0,0761
40	0,36	0,101
50	0,46	0,130
60	0,56	0,158
70	0,65	0,183
80	0,75	0,211
90	0,84	0,237
100	0,94	0,265
110	1,05	0,296
120	1,14	0,321
130	1,23	0,347
140	1,31	0,369
150	1,40	0,394
160	1,50	0,423
170	1,59	0,448
180	1,69	0,476
190	1,78	0,501
200	1,86	0,524
210	1,93	0,544
220	2,02	0,569
235	2,16	0,608
245	2,27	0,639
255	2,37	0,668
265	2,43	0,685
275	2,50	0,704
285	2,60	0,732
295	2,70	0,761
305	2,76	0,778
315	2,84	0,800
325	2,95	0,831

Dil.Vol: 1,772 ml

Monomer-Einwaage: 1,755g

Polymer-Ausbeute: 0,165g

v_p: 4,56 10^{-5} Mol/l s

k_p: 2,42 10^{-5} $(l/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 29:

Polymerisation von 2-Vinylpyrrol

Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
8	0,11	0,043
13	0,29	0,112
18	0,45	0,174
23	0,60	0,232
28	0,79	0,306
33	0,96	0,371
38	1,10	0,426
43	1,27	0,492
48	1,42	0,550
53	1,60	0,620
58	1,75	0,678
63	1,91	0,740
68	2,08	0,806
73	2,24	0,868
78	2,40	0,930
83	2,55	0,988
88	2,71	1,056
93	2,87	1,112
98	3,02	1,170
103	3,26	1,239
108	3,35	1,297
113	3,51	1,359
118	3,68	1,425
123	3,82	1,480
128	3,94	1,526
133	4,06	1,572
138	4,22	1,634
143	4,31	1,669
148	4,42	1,711

Dil.Vol: 1,739 ml

Monomer-Einwaage: 1,652g

Polymer-Ausbeute: 0,222g

v_p: 2,08 10^{-4} Mol/ 1 s

k_p: 9,44 10^{-5} $(l/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 30: Polymerisation von 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol

Zeit [min]	Kontr. 10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
12	0,32	0,187
13	0,76	0,456
13,5	0,96	0,561
14	1,18	0,690
14,5	1,40	0,819
15	1,61	0,941
15,5	1,84	1,076

Dil. Vol: 1,138 ml
Monomer-Einwaage: 1,176g
Polymer-Ausbeute: 0,135g
v_p: 4,23 10^{-3} Mol/l s
k_p: 2,08 10^{-3} $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

3.3.4. Bestimmung der Abhängigkeit von v_p von der Initiator-Konzentration bei 2-Vinyl-pyrrol

Frisch destilliertes 2-Vinyl-pyrrol (III) wurde mit drei verschiedenen Initiator-Konzentrationen im Dilatometer polymerisiert. Als Initiator wurde frisch umkristallisiertes AIBN in folgenden Konzentrationen verwendet:

1. 0,25 Mol %
2. 0,5 Mol %
3. 1,0 Mol %

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt. (Für 0,5 Mol % AIBN s. Tab.29.)

Tab. 31: Polymerisation von 2-Vinyl-pyrrol mit verschiedenen Initiator-Konzentrationen

0,25 Mol% AIBN		1,0 Mol% AIBN	
Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]
10	0,12	6	0,23
14	0,22	10	0,46
20	0,39	14	0,68
28	0,60	18	0,90
36	0,78	22	1,10
44	0,95	26	1,33
52	1,12	30	1,50
60	1,30	34	1,71
68	1,51	38	1,90
76	1,70	42	2,07
84	1,87	46	2,26
92	2,03	50	2,44
100	2,21	54	2,61
108	2,40	58	2,78
116	2,60	64	3,05
124	2,81	68	3,24
132	2,96	72	3,40
140	3,13		
148	3,30		
156	3,50		

Die Kontraktionen wurden auf ein Dilatometer-Volumen von 1,739 ml umgerechnet.

3.3.5. Copolymerisation der Vinyl-Heterocyclen

Zur Ermittlung der Copolymerisations-Parameter r_1 und r_2 wurden Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung der beiden Komponenten mit 0,5 Mol % AIBN als Initiator verwendet. Die Copolymerisationen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt (vgl. 3.3.3.). Die Einbauverhältnisse der Komponenten in die Polymeren wurden aus dem Gehalt der Heteroatome im Copolymerisat ermittelt. Die Analysenwerte sind Mittelwerte aus zwei Bestimmungen. Die Bestimmung der r_1- und r_2-Werte erfolg-

te sowohl nach der Methode von F.R.Mayo und F.M.Lewis [8] als auch nach M.Fineman und S.D.Ross [61], wobei gute Übereinstimmung der Werte gefunden wurde. Die verwendeten Gleichungen sind im folgenden angegeben:

Mayo-Lewis: $r_2 = \frac{a^2}{b} r_1 + (\frac{a}{b} - a)$

Fineman-Ross: $-(\frac{a}{b} - a) = r_1 \cdot \frac{a^2}{b} - r_2$

$a = \frac{M_1}{M_2}$ $b = \frac{m_1}{m_2}$

M_1 und M_2: Anteile der Monomeren M_1 und M_2 in der Monomermischung (in Mol)

m_1 und m_2: Anteile von M_1 und M_2 im Copolymerisat (in Mol)

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Ergebnisse der Copolymerisationen zusammengefaßt. Es wurden jeweils sechs bis sieben Gemische copolymerisiert. Zur Reinigung wurden die Copolymeren dreimal umgefällt und anschließend drei bis vier Tage im Vakuum bei 60°C getrocknet. Die Copolymeren aus Styrol und 2-Vinyl-pyrrol wurden aus Tetrahydrofuran/Äther, die aus Methylmethacrylat und 2-Vinyl-thiophen aus Chloroform/Methanol und die aus Methylmethacrylat und 2-Vinyl-furan aus Chloroform/Petroläther umgefällt.

Tab. 32: Copolymerisation von Styrol (M_1) mit 2-Vinyl-pyrrol (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
4,953	250	14,1	4,09	2,39
3,223	235	14,3	5,25	1,66
2,228	229	10,7	6,38	1,21
0,918	207	8,2	9,46	0,52
0,535	176	12,1	10,49	0,38
0,286	174	13,3	11,68	0,25

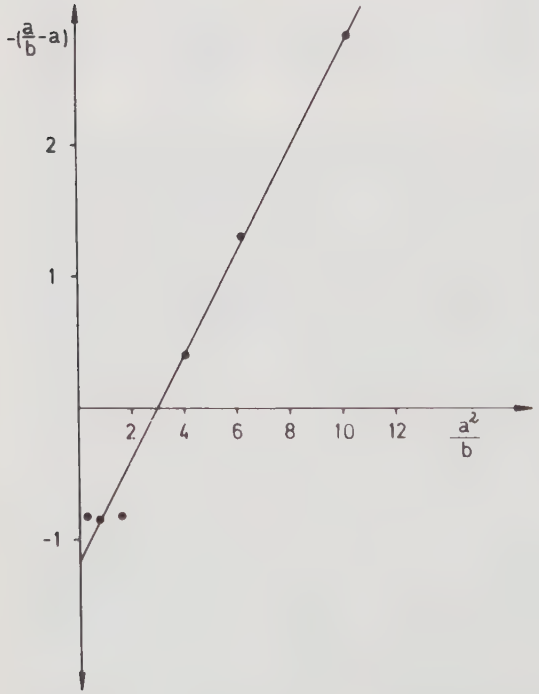


Abb. 50:
Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Styrol (M_1) und 2-Vinyl-pyrrol (M_2) nach Fineman-Ross

Mayo-Lewis: $r_1 = 0,4 \pm 0,05$ Fineman-Ross: $r_1 = 0,39$

$r_2 = 1,2 \pm 0,3$ $r_2 = 1,18$

Tab. 33: Copolymerisation von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-thiophen (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [h]	Umsatz [%]	% S	$\frac{m_1}{m_2}$
7,665	4,2	0,71	12,4	1,48
4,301	21,2	4,98	12,21	1,52
2,050	21,2	6,03	17,61	0,71
1,240	20,5	10,27	19,96	0,50
0,597	20,5	14,22	22,56	0,31
0,539	20,2	15,74	22,71	0,31
0,282	20,2	17,49	25,59	0,15

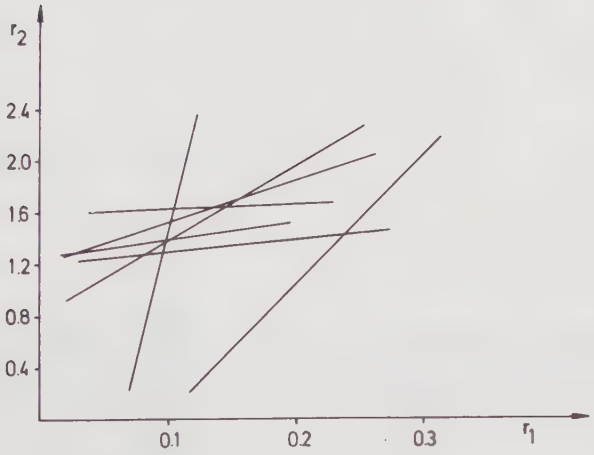


Abb. 51: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-thiophen (M_2) nach Mayo-Lewis

Mayo-Lewis: $r_1 = 0,13 \pm 0,03$ Fineman-Ross: $r_1 = 0,1$

$r_2 = 1,42 \pm 0,3$ $r_2 = 1,4$

Tab. 34: Copolymerisation von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-furan (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [h]	Umsatz [%]	% O	$\frac{m_1}{m_2}$
0,203	23,5	9,1	18,92	0,13
0,268	17,3	5,5	19,10	0,15
0,485	25,5	6,0	19,34	0,17
0,933	30,8	10,5	21,33	0,38
1,748	30,3	9,4	22,55	0,55
3,190	30,3	9,9	23,39	0,70
4,621	30,3	10,7	23,66	0,75

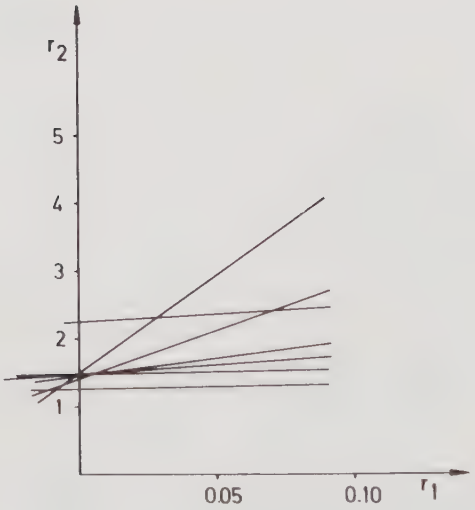


Abb. 52:
Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Methylmethacrylat (M_1) und 2-Vinyl-furan (M_2) nach Mayo-Lewis

Mayo-Lewis: $r_1 = 0$
$r_2 = 1,4 \pm 0,3$

Fineman-Ross: $r_1 = 0$
$r_2 = 1,4$

Copolymerisations-Versuch von Maleinsäure-anhydrid mit 2-Vinyl-furan

Maleinsäure-anhydrid (M_1) und 2-Vinyl-furan (M_2) wurden in drei verschiedenen Mischungs-Verhältnissen in ca. 50%igen benzolischen Lösungen mit 2 Mol % AIBN bei 60°C umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab.35 wiedergegeben.

Tab. 35: Copolymerisation von Maleinsäure-anhydrid (M_1) mit 2-Vinyl-furan (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	Schmp. [°C]	Analyse $C_{10}H_{18}O_4$ (192,17) +) C (ber.: 62,50%)	H (ber.: 4,15%)
0,2	19	4,3	178	63,67	5,20
1,0	19	8,5	127-130	62,53	4,51
5,0	14	3,8	190	61,73	9,15

+) berechnet für das 1:1 Addukt

3.3.6. Ermittlung der Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeit (v_p) von N-Vinyl-Verbindungen

Die Polymerisation der N-Vinyl-Verbindungen erfolgte in Dilatometern unter Standardbedingungen (vgl. 3.3.3.), jedoch nicht in Substanz, sondern in Dioxanlösung. Das Dioxan wurde vorher über K/Na-Legierung getrocknet und über eine Raschig-Kolonne destilliert. Die Monomer-Konzentration betrug jeweils 5,189 Mol/l, die Initiator-Konzentration $2{,}59 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Hiervon abweichende Reaktionsbedingungen werden bei der Behandlung der einzelnen Verbindungen angeführt. Poly-N-vinyl-acetamid (VIIIa) und Poly-N-vinyl-N-methyl-acetamid (XIIIa) wurden in Äther, Poly-N-vinyl-methylurethan (Xa) in Benzol/Äther 2:1 ausgefällt.

Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tab. 36:

Polymerisation von N-Vinylacetamid

Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
3	0,52	0,066
3,5	0,82	0,103
4	1,07	0,135
4,5	1,30	0,164
5	1,50	0,189
5,5	1,78	0,225
6	2,0	0,252
6,5	2,27	0,286
7	2,50	0,315
7,5	2,80	0,353
8	3,01	0,380
8,5	3,30	0,416
9	3,57	0,450

Dil.Vol: 4,121 ml
Polymer-Ausbeute: 0,158g
v_p: 1,07 10^{-3} Mol/l s
k_p: 1,28 10^{-3} $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 37:

Polymerisation von N-Vinylmethylurethan

Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
15	0,27	0,068
17	0,57	0,144
19	0,82	0,207
21	1,10	0,277
23	1,35	0,340
25	1,61	0,406
27	1,87	0,471
29	2,12	0,534

Dil.Vol: 2,277 ml
Polymer-Ausbeute: 0,123g
v_p: 5,6 10^{-4} Mol/l s
k_p: 6,69 10^{-4} $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 38:

Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Zeit [min]	Kontr. 10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
10	0,10	0,0137
12	0,18	0,0247
14	0,24	0,0329
16	0,32	0,0439
18	0,43	0,0590
20	0,58	0,0795
22	0,70	0,0960
24	0,84	0,115
26	0,99	0,136
28	1,14	0,156
30	1,30	0,178
32	1,46	0,200
34	1,61	0,221
36	1,77	0,243
38	1,91	0,262
40	2,08	0,285
42	2,23	0,319
44	2,40	0,329
46	2,54	0,348
48	2,70	0,370
50	2,88	0,395
52	3,01	0,413
54	3,17	0,435
56	3,32	0,455
58	3,47	0,476
60	3,61	0,495
62	3,78	0,518
64	3,94	0,540

Dil.Vol: 3,977 ml
Polymer-Ausbeute: 0,213g
v_p: 1,21 10^{-4} Mol/l s
k_p: 1,45 10^{-4} $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 39:

Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Zeit [min]	Kontr. 10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
20	0,6	0,058
24	0,9	0,087
28	1,1	0,107
32	1,4	0,136
36	1,6	0,155
40	1,8	0,174
50	2,3	0,223
60	2,9	0,281
70	3,5	0,339
80	4,0	0,388
90	4,6	0,446
100	5,1	0,494
110	5,6	0,543
120	6,1	0,591
130	6,7	0,649
140	7,2	0,698
150	7,7	0,746
160	8,2	0,794
170	8,6	0,833
180	9,1	0,882
190	9,6	0,930
200	10,1	0,978
210	10,6	1,027
220	11,1	1,075
230	11,6	1,124
240	12,1	1,172
250	12,6	1,221
260	13,1	1,269
270	13,6	1,318
280	14,1	1,366

Lösungsmittel: Benzol
Monomer-Konzentration: 4,376 Mol/l
Initiator-Konzentration: 2,43 10^{-2} Mol/l
Dil.Vol: 5,198 ml
Polymer-Ausbeute: 0,707g
v_p: 8,55 10^{-5} Mol/l s
k_p: 1,25 10^{-4} $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

Tab. 40: Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-formamid

Zeit [min]	Kontraktion 10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
7	1,3	0,080
9	1,8	0,111
11	2,2	0,135
13	2,7	0,167
15	3,1	0,191
17	3,8	0,234
19	4,2	0,259
21	4,9	0,302
23	5,3	0,327
25	6,0	0,370
29	7,1	0,438
33	8,2	0,506
37	9,3	0,574
41	10,6	0,654
45	11,8	0,728
49	13,0	0,802
54	14,3	0,882
59	15,7	0,969
64	17,1	1,055
69	18,5	1,141
74	19,9	1,228
79	21,1	1,302
84	22,2	1,370
89	23,6	1,456

Lösungsmittel: Benzol (heterogene Reaktion)
Monomer-Konzentration: 4,916 Mol/l
Initiator-Konzentration: $3,06\ 10^{-2}$ Mol/l
Dil.Vol: 6,401 ml
Polymer-Ausbeute: 0,793g
v_p: $2,92\ 10^{-4}$ Mol/l s
k_p: $3,39\ 10^{-4}$ $(1/Mol)^{1/2}$ s^{-1}

3.3.7. Bestimmung der Abhängigkeit von v_p von der Initiator-Konzentration bei N-Vinyl-N-methyl-acetamid

Frisch destilliertes N-Vinyl-N-methyl-acetamid (XIII) wurde mit drei verschiedenen Initiator-Konzentrationen im Dilatometer polymerisiert. Als Initiator wurde frisch umkristallisiertes AIBN in folgenden Konzentrationen verwendet:

1. 0,25 Mol %
2. 0,5 Mol %
3. 1,0 Mol %

Tab.41 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 41: Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid mit verschiedenen Initiator-Konzentrationen

0,25 Mol % AIBN		0,5 Mol % AIBN		1,0 Mol % AIBN		
Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]	$[M_o] - [M_t]$ [Mol/l]
9	0,42	9	0,49	5	0,32	0,094
12	0,65	10	0,65	6	0,51	0,150
14	0,78	13	0,95	7	0,70	0,206
17	1,01	15	1,07	8	0,86	0,253
19	1,15	17	1,40	9	1,00	0,294
21	1,30	19	1,61	10	1,18	0,346
23	1,44	21	1,85	11	1,32	0,388
25	1,61	23	2,09	12	1,50	0,441
27	1,74	25	2,31	13	1,67	0,491
29	1,89	27	2,51	14	1,80	0,529
31	2,03	29	2,75	15	1,98	0,582
33	2,16	31	2,97	16	2,12	0,623
35	2,30	32	3,07	17	2,30	0,676
37	2,45			18	2,46	0,723
39	2,59			19	2,60	0,764
41	2,71			20	2,76	0,811
43	2,86			21	2,91	0,855
45	3,00			22	3,08	0,905
47	3,13			23	3,21	0,943
49	3,26			24	3,38	0,993

Sämtliche Kontraktionen wurden auf ein Dilatometer-Volumen von 1,798 ml umgerechnet.

3.3.8. Copolymerisationen der N-Vinyl-Verbindungen

Die Copolymerisationen der N-Vinyl-Verbindungen erfolgten in Substanz mit 0,5 Mol % AIBN als Initiator. Die Einbauverhältnisse der Komponenten in die Polymeren wurden aus den Stickstoff-Analysen ermittelt. Zur Bestimmung der Copolymerisations-Parameter vgl. 3.3.5..

Tab. 42: Copolymerisation von Styrol (M_1) mit N-Vinylacetamid (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
3,475	135	12,0	0,34	38,74
1,754	150	7,4	0,59	21,98
0,747	165	10,1	1,30	9,53
0,478	180	9,9	1,87	6,38
0,389	220	9,7	2,15	5,44
0,105	210	9,5	6,22	1,35
0,069	210	5,1	7,03	1,09

Die ersten 5 Proben wurden in Methanol, Probe 6 und 7 in Äther ausgefällt. Beim Umfällen wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

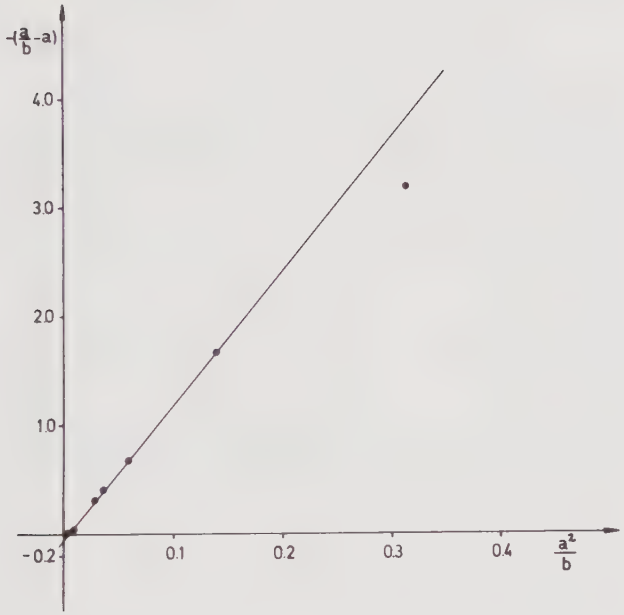


Abb. 53: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Styrol (M_1) und N-Vinyl-acetamid (M_2) nach Fineman-Ross

Mayo-Lewis: $r_1 = 12,4 \pm 1,3$
$r_2 = 0,04 \pm 0,03$

Fineman-Ross: $r_1 = 12,4$
$r_2 = 0,04$

Tab. 43: Copolymerisation von Styrol (M_1) mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
2,787	120	8,1	0,56	23,04
1,885	130	7,9	0,63	20,38
0,933	130	6,1	0,79	16,06
0,491	148	3,6	1,28	9,55
0,279	228	5,7	1,78	6,60
0,240	230	3,5	2,18	5,22
0,150	240	3,1	2,15	5,30
0,129	122	1,1	2,58	4,26

Die ersten 5 Proben wurden aus Chloroform/Methanol, Proben 6 - 8 aus Chloroform/Äther umgefällt.

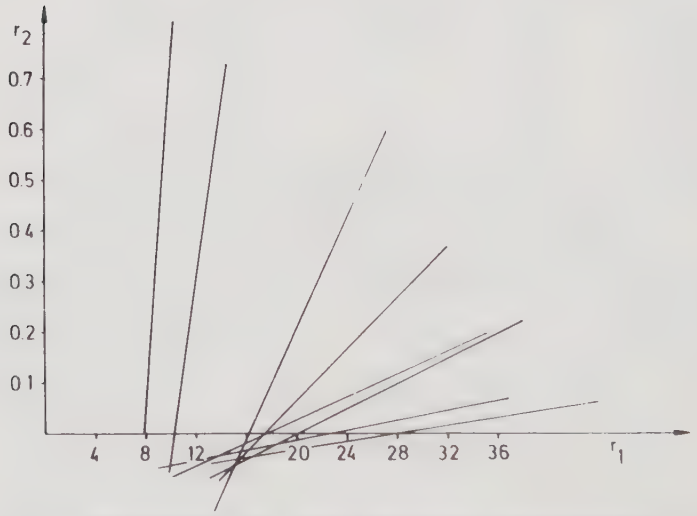


Abb. 54: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Styrol (M_1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2) nach Mayo-Lewis

Mayo-Lewis: $r_1 = 15,6 \pm 2$ $r_2 = 0$

Fineman-Ross: $r_1 = 15,6$ $r_2 = 0$

Tab. 44: Copolymerisation von Styrol (M_1) mit N-Vinyl-methyl-urethan (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
3,500	140	11,1	0,28	47,05
2,000	140	8,8	0,37	35,37
0,938	165	8,1	0,57	22,62
0,550	180	6,4	0,92	13,64
0,310	185	5,7	1,51	7,93
0,167	210	4,3	2,30	4,88
0,159	195	3,8	2,57	4,26

Die Copolymeren wurden aus Chloroform/Methanol umgefällt.

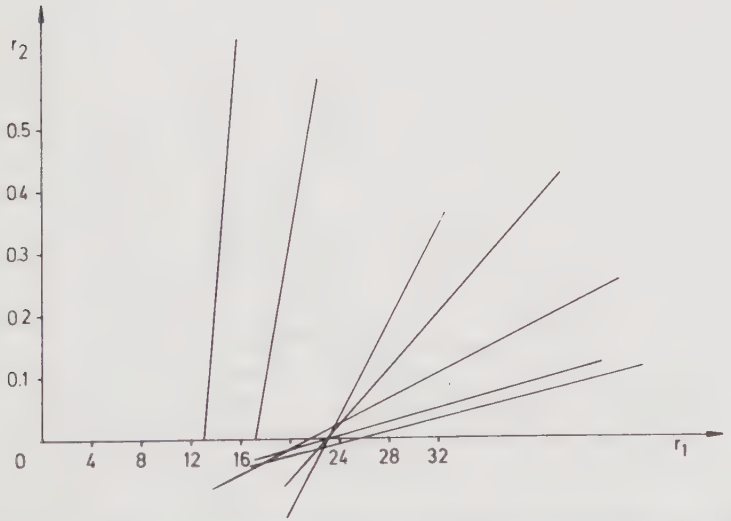


Abb. 55: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Styrol (M_1) und N-Vinyl-methyl-urethan (M_2) nach Mayo-Lewis

Mayo-Lewis: $r_1 = 22 \pm 2$ $r_2 = 0$

Fineman-Ross: $r_1 = 23,4$ $r_2 = 0$

Tab. 45: Copolymerisation von Vinylacetat (M_1) mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
8,08	25	17,6	3,0	4,27
3,36	25	13,5	4,96	2,12
2,23	26	10,5	5,96	1,58
1,30	26	11,2	7,00	1,19
0,54	24	7,5	9,22	0,61
0,24	23	9,2	10,86	0,35

Die Copolymeren wurden aus Methanol/Äther umgefällt.

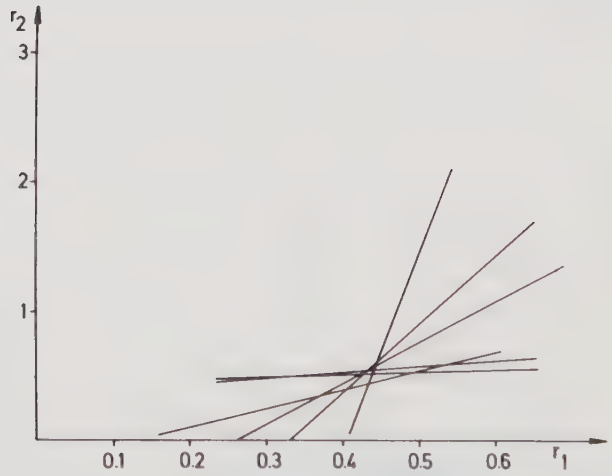


Abb. 56: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Vinylacetat (M_1) und N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2) nach Mayo-Lewis

Mayo-Lewis: $r_1 = 0,43 \pm 0,03$ Fineman-Ross: $r_1 = 0,44$

$r_2 = 0,53 \pm 0,18$ $r_2 = 0,56$

Tab. 46: Copolymerisation von Vinylacetat (M_1) mit N-Vinyl-acetamid (M_2)

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
5,833	25	9,21	7,57	1,16
4,001	25	6,0	8,64	0,89
2,000	25	9,6	10,29	0,59
1,000	25	4,8	12,38	0,33
0,542	15	3,3	13,16	0,25
0,346	17	1,5	13,87	0,19
0,306	17	1,5	13,70	0,20

Bei Probe 1 - 3 fielen die Polymeren während der Reaktion aus. Die Polymeren wurden aus Methanol/ Äther umgefällt.

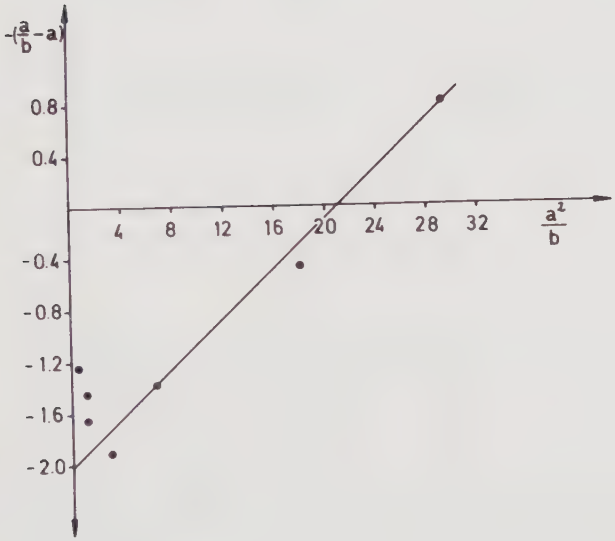


Abb. 57: Bestimmung der Copolymerisations-Parameter von Vinylacetat (M_1) und N-Vinyl-acetamid (M_2) nach Fineman-Ross

Mayo-Lewis: $r_1 = 0,1 \pm 0,05$ Fineman-Ross: $r_1 = 0,1$

$r_2 = 2,0 \pm 0,5$ $r_2 = 2,0$

3.3.9. Homopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid

Jeweils 26,57g (0,27 Mol) des Monomeren wurden in 50 ml Meßkolben eingewogen und mit 0,22g (1,34 10^{-3} Mol) AIBN versetzt. Die Homopolymerisation der N-Vinyl-Verbindung wurde mit drei verschiedenen Zinkchlorid-Konzentrationen durchgeführt (1.) 1,827g, 0,013 Mol; 2.) 3,653g, 0,027 Mol; 3.) 9,133g, 0,067 Mol). Die Meßkolben wurden mit Dioxan aufgefüllt, die Lösungen filtriert und jeweils 9 ml in Schlenkgefäße pipettiert. Nach dem Entgasen wurde bei 60°C polymerisiert. Die Polymeren fielen während der Reaktion aus und wurden nach dem Abbruch abzentrifugiert und getrocknet. Die Umsatzbestimmungen erfolgten gravimetrisch. Tab.47 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 47: Homopolymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid

5 Mol % $ZnCl_2$		10 Mol % $ZnCl_2$		25 Mol % $ZnCl_2$	
Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]
7	1,11	6	2,30	3	15,9
8	1,88	8	3,78	3,5	16,7
10	3,0	9	0,97	4,5	32
12	5,67	11	8,10	6	50
14	10,1	13	12,40	7	79

Die Polymerisation des Monomeren in Gegenwart von 10 Mol % Zinkchlorid wurde außerdem im Dilatometer in Dioxanlösung durchgeführt. Die Reaktion verlief heterogen.

Tab. 48: Polymerisation von N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von 10 Mol % $ZnCl_2$

Zeit [min]	Kontr.10^2 [ml]
10	0,78
11	1,12
12	1,44
12,5	1,62
13	1,79
13,5	1,96
14	2,12
14,5	2,27
15	2,40
15,5	2,51
16	2,62

Dil.Vol: 3,977 ml
Monomerkonzentration: 5,189 Mol/l
Initiator-Konzentration: 2,59 10^{-2} Mol/l
Polymer-Ausbeute: 0,404g

3.3.10. Copolymerisation von Styrol mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid in Gegenwart von Zinkchlorid

N-Vinyl-N-methyl-acetamid wurde mit 10 Mol % Zinkchlorid versetzt und mit Styrol copolymerisiert. Als Initiator wurden 0,5 Mol % AIBN verwendet. Die Polymeren wurden aus Benzol/Methanol umgefällt. Zur Entfernung des Zinkchlorids wurde mehrmals mit Methanol gewaschen.

Tab. 49: Copolymerisation von Styrol (M_1) mit N-Vinyl-N-methyl-acetamid (M_2) in Gegenwart von Zinkchlorid

$\frac{M_1}{M_2}$	Zeit [min]	Umsatz [%]	% N	$\frac{m_1}{m_2}$
3,108	115	3,0	0,05	267,80
1,581	125	5,5	0,25	52,80
1,074	120	3,0	0,76	16,73
0,482	120	4,0	1,0	12,49
0,268	120	5,8	1,90	6,12

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Polymerisations-Verhalten von Vinyl-Heterocyclen und N-Vinyl-Verbindungen im Zusammenhang mit ihrer Struktur untersucht. Außerdem wurden die Fragmentierungs-Reaktionen der Monomeren und Polymeren massenspektroskopisch ermittelt.

1. a) Nach bekannten Methoden wurden 2-Vinyl-furan, 2-Vinyl-thiophen, 2-Vinyl-pyrrol und 5-Vinyl-tetrazol dargestellt. Außerdem wurden 5-Vinyl-tetrazol-kalium, 1-Methyl-5-vinyl-tetrazol und 2-Methyl-5-vinyl-tetrazol synthetisiert. Die Identifizierung der Isomeren erfolgte auf Grund der NMR- und Massen-Spektren.

   b) Nach G.Welzel wurden durch Addition an Vinyl-isocyanat N-Vinyl-Verbindungen (CH_2=CH-NH-CO-R) synthetisiert. Die Umsetzung bor- und zinnorganischer Verbindungen mit Vinyl-isocyanat führte zu am Stickstoff substituierten Monomeren. Sie wurden durch Abbaureaktionen sowie analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

2. a) Der Einfluß des Ringsystems der Vinyl-Heterocyclen auf die spektroskopischen Daten der Vinylgruppe wurde untersucht. Die IR- und UV-Spektren lassen nur geringe Differenzierungen erkennen. NMR-spektroskopisch waren dagegen Polaritäts-Unterschiede der Vinylgruppe durch unterschiedliche chemische Verschiebungen der Vinylprotonen erfaßbar.

   b) Der Substituenteneinfluß auf die IR-Daten der Vinylgruppe ist auch bei den N-Vinyl-Verbindungen gering. Demgegenüber zeigt die Valenzschwingungs-Frequenz der Carbonylgruppe erwartungsgemäß starke substituentenabhängige Verschiebungen. Die NMR-Daten der Vinylgruppe ändern sich merklich bei Substituenten-Variation am Stickstoff,

geringfügig bei unterschiedlichen Substituenten am Carbonyl-C-Atom.

3. a) Ein Teil der Vinyl-Heterocyclen wurde mit Azo-isobuttersäure-dinitril polymerisiert und die Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeiten (v_p) bestimmt. Die starken Unterschiede der v_p-Werte lassen sich nicht allein auf Grund der spektroskopisch erfaßten Polaritäts-Differenzen der Vinylgruppen erklären, sondern sind wahrscheinlich durch unterschiedliche Radikal-Stabilitäten bedingt. Die aus den Copolymerisationen mit Styrol und Methylmethacrylat bestimmten Parameter ergaben eine gegenüber den Comonomeren erhöhte Radikal-Stabilität in der Reihenfolge 2-Vinyl-thiophen > 2-Vinyl-furan > 2-Vinyl-pyrrol.
Ein Copolymerisations-Versuch von 2-Vinyl-furan mit Maleinsäure-anhydrid führte zu einer Verbindung, die wahrscheinlich das Diels-Alder Addukt der beiden Monomeren darstellt.

b) Die Brutto-Polymerisations-Geschwindigkeiten von am Stickstoff methyl-substituierten N-Vinyl-Verbindungen sind gegenüber den v_p-Werten der unsubstituierten Monomeren erniedrigt. Da die Polaritäten und Radikal-Stabilitäten nur wenig differieren, spielen hier sterische Effekte eine Rolle. Die Ergebnisse der Copolymerisationen mit Styrol und Vinylacetat zeigen, daß die N-Vinyl-Verbindungen eine geringe Radikal-Stabilität und eine hohe Elektronen-Dichte in der Vinylgruppe aufweisen.

N-Vinyl-N-methyl-acetamid wurde außerdem auf seine Komplexbildungs-Fähigkeit untersucht. Die Ergebnisse der Homo- und Copolymerisation in Gegenwart von Zinkchlorid deuten darauf hin, daß sich, wenn überhaupt, nur ein sehr schwacher Komplex bildet.

4. a) Die monomeren Vinyl-Heterocyclen zeigen im Massenspektrometer einheitliche Zerfalls-Reaktionen, wobei Fragmente durch Ringspaltung gebildet werden. Poly-2-vinylfuran, Poly-2-vinyl-thiophen und Poly-2-vinyl-pyrrol zeigen bei 340°C Spaltung der C-C-Kette mit anschließender Rückbildung der Monomeren, bzw. Disproportionierung der Primär-Radikale.

   b) Die monomeren N-Vinyl-amide weisen typische Amid-Zerfallsreaktionen unter bevorzugter Spaltung der CO-N-Bindung auf. Die Pyrolyse der polymeren Amide führt zu Kettenspaltung mit anschließender Disproportionierung und Monomer-Rückbildung. Beim Poly-N-Vinyl-methylurethan tritt demgegenüber unter den angewendeten Pyrolyse-Bedingungen lediglich eine Seitenketten-Disproportionierung unter Bildung von Kohlensäure-dimethylester und cyclischen Amid-Strukturen entlang der Kette ein.

5. Literaturverzeichnis

1) L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill Inc., New York 1940, 69, 184
2) R.W.Taft jr. in M.S.Newman, Steriç Effects in Organic Chemistry, John Wiley Inc., New York 1956, 556
3) H.H.Jaffé, Chem. Reviews 53 (1953) 191
4) J.D.Roberts, W.T.Moreland, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 2167
5) R.W.Taft jr., J. Chem. Physics 26 (1957) 93
6) R.W.Taft jr., J.C.Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 2436
   81 (1959) 5343
7) T.Alfrey, G.Goldfinger, J. Chem. Physics 12 (1944) 205
8) F.R.Mayo, F.M.Lewis, C.Walling, Discuss. Faraday Soc. 66 (1947) 285; J. Amer. Chem. Soc. 66 (1944) 1594
9) C.C.Price, T.Alfrey, J. Polymer Sci. 2 (1947) 101
10) C.C.Price, J. Polymer Sci. 3 (1948) 772
11) M.Kinoshita, M.Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi 68 (1965) 2454
12) M.Imoto, M.Kinoshita, U.Nishigaki, Makromolekulare Chem. 86 (1965) 217
    94 (1966) 238
13) T.Otsu, T.Ito, M.Imoto, Polymer Letters 3 (1965) 113
    4 (1966) 81
    J. Polymer Sci. A-2 (1964) 2901
    A-1, 4 (1966) 733
14) T.Otsu, K.Tsuda, T.Fukumizu, Makromolekulare Chem. 119 (1968) 140
15) K.Hayashi, T.Otsu, Makromolekulare Chem. 127 (1969) 54
16) J.Furukawa, T.Tsuruta, J. Polymer Sci. 36 (1959) 275
17) K.Gollmer, Dissertation, Marburg 1967
18) R.Kroker, Dissertation, Marburg 1968
19) H.Yuki, K.Hatada, M.Takeshita, J. Polymer Sci. A-1, 7 (1969) 667
20) M.M.Koton, J. Polymer Sci., Vol. XXX (1958) 331
21) I.V.Andreeva, M.M.Koton, Zur. Fisiceskoj Chimii 32 (1958) 991

22) I.V.Andreeva, M.M.Koton, Zur. Fisiceskoj Chimii 32 (1958) 1847
23) C.Liebermann, Chem. Ber. 27 (1894) 287
24) C.Moreau, D.Dufraisse, J.Johnson, Ann. Chim. 7 (1927) 5
25) I.V.Andreeva, M.M.Koton, Zur. Obscej Chimii 27 (1957) 671
26) Yu.K.Yur'ev, N.S.Zefirov, V.M.Gurevich, Zur. Obscej Chimii 31 (1961) 3531
27) R.Kuhn, O.Dann, Ann. 547 (1941) 293
28) R.T.Nazzaro, J.L.Bullock, J. Amer. Chem. Soc. 68 (1948) 2121
29) R.W.Strassburg, R.A.Gregg, J. Amer. Soc. 69 (1947) 2141
30) W.S.Emerson, T.M.Patrick, J. Org. Chem. (1948) 729
31) J.W.Schick, A.D.Hartough, J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 1645
32) I.V.Andreeva, M.M.Koton, Zur. Obscej Chimii 27 (1957) 1079
33) W.Herz, C.F.Courtney, J.Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 576
34) A.Jones, J.A.Lindner, J. Austr. Chem. Soc. 18 (1965) 875
35) C.Arnold, D.N.Thatcher, J. Org. Chem. 34 (1969) 1141
36) R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds Vol. 8, F.R.Benson Ed. Wiley, New York, N.Y., 1961
37) F.Einberg, J. Org. Chem. 35 (1970) 3978
38) G.Welzel, Dissertation, Freiburg 1960
39) K.Jones, M.F.Lappert, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 358
40) M.F.Lappert, B.J.Prokai, J. Chem. Soc. (London) 1963, 4223
41) R.H.Cragg, M.F.Lappert, H.Nöth, P.Schweizer, B.P.Tilley, Chem. Ber. 100 (1967) 2377
42) W.Fink, Chem. Ber. 97 (1964) 1424
43) A.J.Bloodworth, A.G.Davies, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 264
44) A.J.Bloodworth, A.G.Davies, J. Chem. Soc. (London) 1965, 5238
45) A.J.Bloodworth, A.G.Davies, J. Chem. Soc. (London) 1965, 6245
46) G.Oertel, H.Malz, H.Holtschmidt, Chem. Ber. 97 (1964) 891
47) L.J.Bellamy, The Infrared-Spectra of Complex Organic Molecules, J.Wiley, New York, 1958
48) M.L.Mc Murry, V.Thornton, Anal. Chem. 24 (1952) 318

49) N.Sheppart, D.N.Simpson, Quart. Rev. 6 (1952) 1

50) D.Barnard, L.Bateman, A.J.Harding, H.P.Koch, N.Sheppart, G.B.B.M.Sutherland, J. Chem. Soc. (London) 1950, 915

51) W.Brügel, T.Ankel, F.Krückenberg, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 64 (1960) 1121

52) T.Schaefer, Cand. J. Chem. 40 (1962)

53) S.Castellano, J.S.Waugh, J. Chem. Physics 37 (1962) 1951

54) W.Brügel, Kernresonanz-Spektrum und Konstitution, Dr.Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967, Band 135

55) K.Gerberding, C.G.Overberger, Persönl. Mitteilung

56) H.Ringsdorf, Habilitation, Marburg 1967

57) M.Bodenstein, S.C.Lind, Z. Physik. Chem. 57 (1907) 168

58) M.Polanyi, Z. Elektrochem. 26 (1920) 50

59) G.V.Schulz, G.Henrici, S.Olivé, Z. Elektrochem. 60 (1964) 1268

60) J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook, Interscience Publishes, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1966

61) M.Fineman, S.D.Ross, J. Polym. Sci. 5 (1950) 259

62) Ch.Aso, Y.Tanaka, Chem. High Polymers Japan 21 (1964) 230

63) C.Walling, E.R.Briggs, K.B.Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 1543

64) S.Iwatsuki, Y.Yamashita, Makromolekulare Chem. 89 (1965) 205

65) T.Otsu, M.Taniyama, M.Imoto, Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City University, Vol. 10 (1968)

66) T.Otsu, H.Inoue, Makromolekulare Chem. 128 (1969) 31

67) T.Kokubo, S.Iwatsuki, Y.Yamashita, Makromolekulare Chem. 123 (1969) 256

68) G.B.Butler, J. Macromol. Sci. A4 (1970) 51

69) R.Hart, D.Timmerman, Bull. Soc. Chim. Belg. 67 (1958) 123

70) L.Ghosez, G.Smets, J. Polym. Sci. 35 (1959) 215

71) S.Okuzawa, H.Hirai, S.Makishima, J. Polym. Sci. A-1, 7 (1969)

72) T.Ikegami, H.Hirai, J. Polymer Sci. A-1, 8 (1970) 195, 463, 2407

73) S.Yabumoto, K.Ishii, K.Arita, J. Polymer Sci. A-1, 7 (1969) 1577, 1683, A-1, 8 (1970) 295

74) S.Tazuke, S.Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 7 (1969) 851
75) J.K.Hecht, J. Polymer Sci. A-1, 8 (1970) 2181
76) A.Takahashi, N.G.Gaylord, J. Macromol. Sci. A-4 (1970) 127
77) K.Heyns, R.Stute, H.Scharmann, Tetrahedr. 22 (1966) 2223
78) K.Biemann, Mass. Spektrometry, Organic Chemical Applications, Mc Graw Hill Book Company Inc., New York 1962
79) G.Spiteller in A.R.Katritzky und A.J.Boulton, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 7, Academic Press, New York 1966, 317
80) H.Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1968
81) H.R.Schüddemage, D.O.Hummel, Kolloid Z. und Z.f.Polymere 220 (1967) 133
82) H.Diefenbach, Dissertation, Marburg 1967
83) C.G.Overberger, A.Wartman, J.C.Salamone, Org. Preparations and Procedures 1 (1969) 117

6. Lebenslauf

Geboren:	12.4.1945 in Diestelbruch Krs. Detmold
Eltern:	Zahntechniker-Meister Johannes Dymaczewski und dessen Ehefrau Ingeborg, geb. Lösken
Schulbildung:	1951-1955 Volksschule in Duisburg 1955-1957 Frau-Rath-Goethe-Schule, Duisburg 1957-1959 Gymnasium Stift Keppel, Allenbach Krs. Siegen 1959-1965 Johanna-Sebus-Schule, Duisburg
Reifeprüfung:	Februar 1965 bestanden
Hochschulbildung:	Sommer-Semester 1965 Studienbeginn an der Philipps-Universität Marburg Studienfach: Chemie
Diplom-Chemiker-Vorprüfung:	April 1967 bestanden
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung:	Februar 1969 bestanden März bis Juli 1969 Diplomarbeit im Institut für Polymere der Philipps-Universität unter Anleitung von Doz.Dr.H.Ringsdorf
Doktorarbeit:	Oktober 1969 bis September 1971 am Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg